Beiträge zur nucleophilen aromatischen Substitution über Arine

Alfred Hauser

BEITRÄGE ZUR NUCLEOPHILEN AROMATISCHEN SUBSTITUTION ÜBER ARINE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt

von

Alfred Hauser

aus

Dillingen/Donau

März 1959

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 27. MAI 1959

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Januar 1956 bis September 1958 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer darf ich an dieser Stelle für die mir zuteil gewordene Förderung und freundliche Hilfe sehr herzlich danken.

Ferner schulde ich Dank Frl. I. Ziegler, Frl. E. Anneser und Herrn H. Huber für ihre tatkräftige Mithilfe bei der Aufnahme der IR- und UV-Spektren, sowie Frl. S. Hohenleitner und Herrn H. Schulz für die Ausführung der Mikroanalysen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Theoretischer Teil 1

I. Einführung. Das Arin als Zwischenstufe bei der nucleophilen aromatischen Substitution 1

II. Mechanismen der Freisetzung und Weiterreaktion des Arins 4

III. Die katalytische Arylierung mit dem Arin als Zwischenstufe 8
1.) Mechanismus 8
2.) Präparative Ausführung bei Halogenbenzolen 9
a) Katalytische Phenylierung 9
b) Versuche zur Freisetzung des Arins mit Brom-magnesium-piperidid 11
c) Tolylierungs-Reaktionen 11
d) Reaktionen mit Mesityl-lithium 12
3.) Weitere katalytische Phenylierungen 12
a) Konkurrenzadditionen in siedendem Äther 13
b) Katalytische Phenylierungen in flüssigem Ammoniak 13

IV. Nucleophile Substitutionen über Naphthine 15
1.) Reaktionen der Chlor- und Fluor-naphthaline mit Lithium-diäthylamid in Äther 15
2.) Phenylierung der Chlor-naphthaline 17
a) Unkatalysierte Phenylierungsreaktionen der 1- und 2-Chlor-naphthaline 17
b) Katalytische Phenylierung der Chlor-naphthaline 18

V. Phenylierung des p-Chlor-diphenyls 19

VI. Nucleophile Substitutionsreaktionen über das 9.10-Phenanthrin 21
1.) Umsetzungen von Lithiumamiden mit 9-Halogen-phenanthrenen
2.) Die Arylierung und Alkylierung von 9-Chlor-phenanthren 21
a) Phenylierungsreaktionen von 9-Chlor-phenanthren 21
b) Reaktionen von 9-Chlor-phenanthren mit o-Tolyl-lithium .. 22
c) Die Mesitylierung von 9-Chlor-phenanthren 23
d) Reaktionen mit n-Butyl-lithium 23

VII. Zur Frage der Existenz eines 9.10-Anthracins 23

VIII. Nucleophile Substitution von 4-Chlor-pyridin mit Lithium-piperidid..30

Seite

Experimenteller Teil 33

A. Arbeitsmethode und Darstellung einiger Ausgangsmaterialien 33

B. Katalytische Arylierungen in der Benzol-Reihe 35
a) Katalytische Phenylierung 35
b) Reaktionen mit o-Tolyl-lithium 36
c) Umsetzungen mit Mesityl-lithium 38
d) Versuche zur Freisetzung des Arins aus Brombenzol mit Brom-magnesium-piperidid 39

C. a) Konkurrenzadditionen an das Arin 40
b) Katalytische Phenylierungen mit Brombenzol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak 42

D. Arin-Reaktionen in der Naphthalin-Reihe 47
a) Umsetzungen der Chlor- und Fluor-naphthaline mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin in Äther 47
b) Phenylierungsreaktionen der Chlor-naphthaline 49
c) Katalytische Phenylierung der Chlor-naphthaline 50

E. Phenylierungsreaktionen von p-Chlor-diphenyl 51

F. Umsetzungen von 9-Halogen-phenanthrenen mit lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden 53
a) Darstellung von tertiären 9-Phenanthryl-aminen 53
b) Phenylierungsreaktionen beim 9-Chlor-phenanthren 55
c) Umsetzungen von 9-Chlor-phenanthren mit o-Tolyl-lithium 56
d) Umsetzungen von 9-Chlor-phenanthren mit Mesityl-lithium 57
e) Reaktionen von 9-Chlor-phenanthren mit n-Butyl-lithium 57

G. Versuche in der Anthracen-Reihe 58
a) 9-N-Piperidino-anthracen 59
b) Phenylierungsreaktionen von 9-Chlor-anthracen 59
c) Reaktionen von 9-Chlor-10-brom-anthracen mit Phenyl-lithium .. 60

H. Umsetzungen von 4-Chlor-pyridin mit Lithium-piperidid 62

I. Die Infrarot-Analyse 63

Literaturverzeichnis 65

THEORETISCHER TEIL

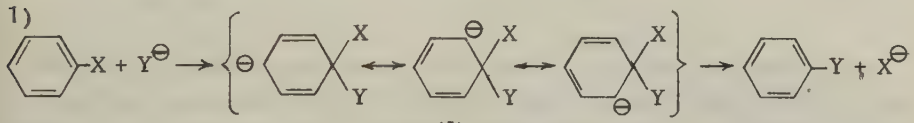
Theoretischer Teil

I. Einführung

Das Arin als Zwischenstufe bei der nucleophilen, aromatischen Substitution

Nucleophile Substitutionen in der aromatischen Reihe lassen sich in vielen Fällen zwanglos durch folgenden additiven Mechanismus beschreiben:

1)



(I)

Der Annahme der Zwischenstufe (I) liegt im wesentlichen der Analogieschluss von der elektrophilen aromatischen Substitution zugrunde. Die von J. MEISENHEIMER (Lit. 1) schon vor etwa 50 Jahren in ihrer Konstitution geklärten Additionsprodukte von Natrium-alkoholaten an Trinitrophenyl-alkyl-äther boten eine wichtige Stütze für (I) und diesen Reaktionsmechanismus 1).

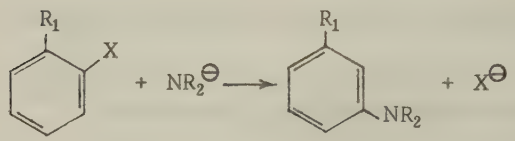
Bei Reaktionen von nicht-aktivierten Halogenaromaten mit starken Basen dagegen, auf welche Schema 1) in der gleichen Weise übertragen wurde, findet man eine grosse Anzahl von Umsetzungen, welche den Rahmen dieses Reaktionsweges 1) sprengen. Das Prinzip der „grösstmöglichen Strukturerhaltung" wurde dabei in vielen Fällen durchbrochen.

Um die ganze Problematik dieser, noch 1951 als „Cine-Substitution" bekannten und hinsichtlich ihres Mechanismus ungedeuteten Reaktionen zu erfassen, seien einige Beispiele aus der trefflichen Zusammenstellung von J.F. BUNNETT u. R.E. ZAHLER (Lit. 2) herausgegriffen:

a) Bei der Reaktion der Chlor-, Brom- und Jod-naphthaline mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhielten S. URNER u. F.W. BERGSTROM (Lit. 3) das gleiche Gemisch von α- und β-Naphthylamin im Verhältnis 1:20. Die Fluornaphthaline dagegen reagieren unter denselben Bedingungen ohne Bildung von Umlagerungsprodukten.
H. GILMAN u. Mitarbeiter (Lit. 4) konnten jedoch bei der Umsetzung der α-Halogen-naphthaline (F-, Cl- und Br-) mit Lithium-diäthylamid in Äther nur das β-Diäthyl-naphthylamin in 30 bis 40proz. Ausbeute fassen.

b) Aromatische Halogenverbindungen (siehe Schema 2) erfahren beim Umsatz mit dem Amid-anion eine Umlagerung unter Bildung der meta-substituierten Produkte (Lit. 2).

Nach G. WITTIG u. G. FUHRMANN (Lit. 5) sollten dagegen die Reaktionen der Halogen-anisole mit Phenyl-lithium ohne Umlagerung ablaufen.

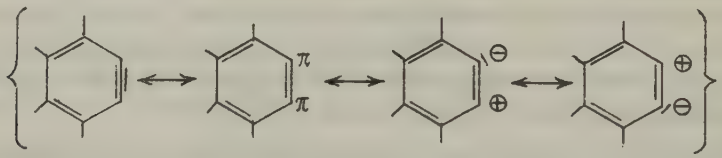
2) 

X = Cl, Br, J

R_1 = OCH_3, SCH_3, OC_2H_5, $N(CH_3)_2$, OH, CF_3, SO_2CH_3

R_2 = H oder Alkyl

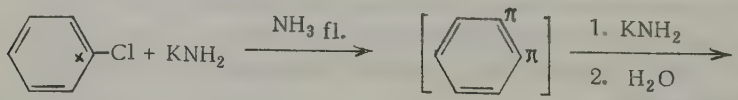
Fast gleichzeitig wurde zur Klärung einer verwirrenden Vielzahl von Reaktionen mit und ohne Umlagerung von zwei Arbeitskreisen unabhängig voneinander eine bindungssymmetrische Zwischenstufe gefordert, das „benzyne" (Lit. 6) oder „Arin" (Lit. 7).

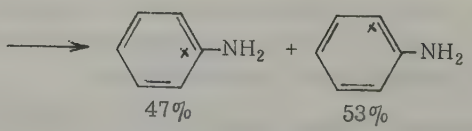
3) 

(II)

Die von verschiedenen Seiten erhobenen stereochemischen Bedenken gegen eine solche Formulierung (Dreifachbindung im aromatischen Kern) verloren durch spektroskopische Befunde an Beweiskraft (Lit. 8) und mussten vor der Fülle an experimentellen Ergebnissen zurücktreten.

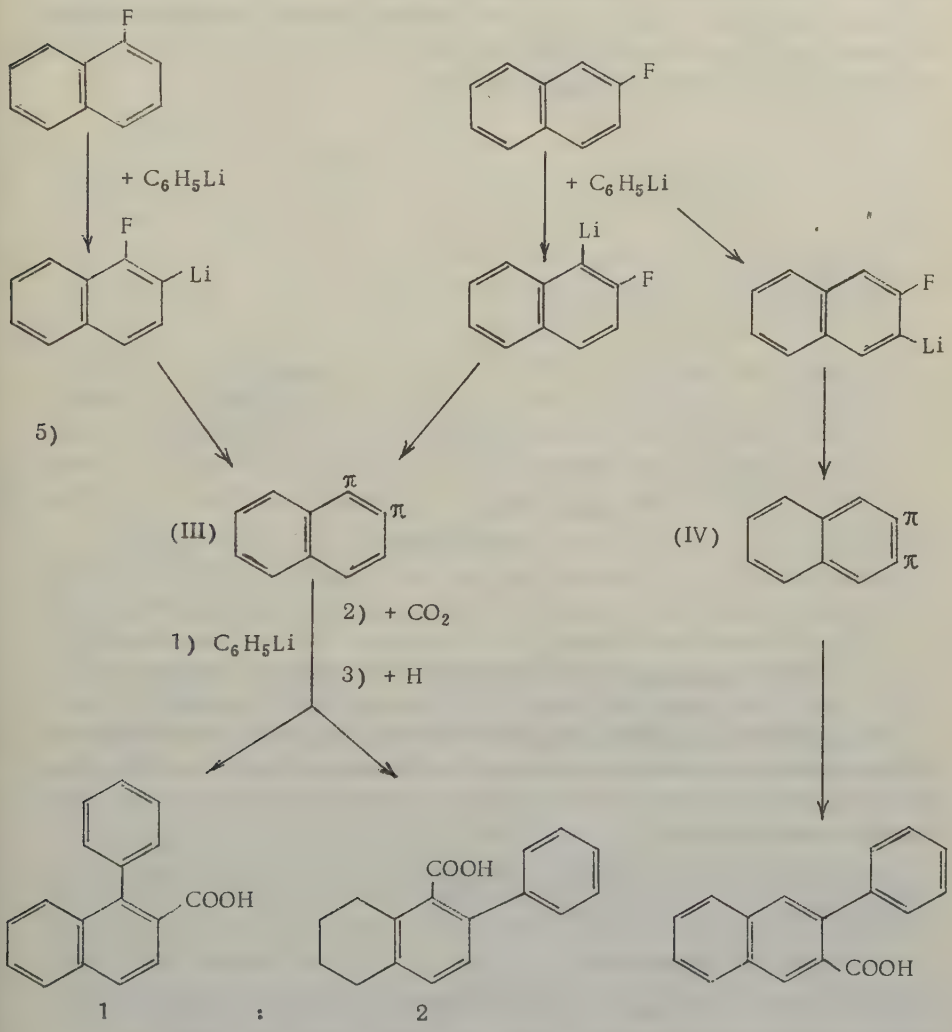
J. D. ROBERTS (Lit. 6) fand bei Anwendung der „Tracer-Technik", dass sich die Radioaktivität bei Umsetzung von ^{14}C-markiertem Chlorbenzol mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu etwa 50% in der ortho-Stellung des gebildeten Anilins befindet:



4) 

R. HUISGEN u. H. RIST (Lit. 7) behandelten 1- und 2-Fluor-naphthalin, sowie o-und m-Fluor-anisol mit überschüssigem Phenyl-lithium und carboxylierten

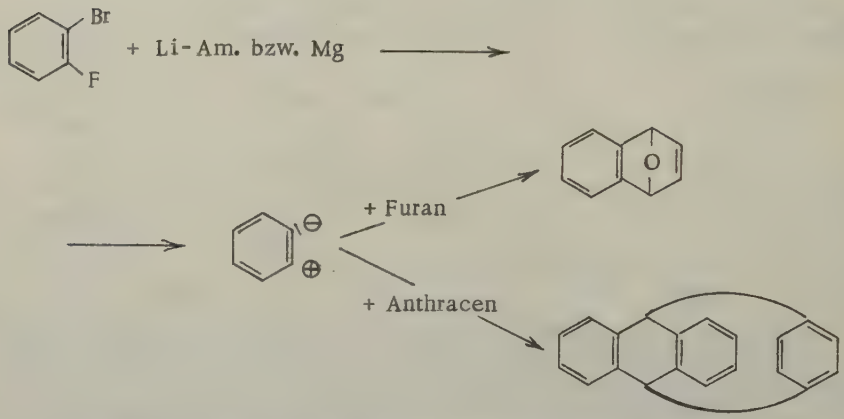
anschliessend. Die anfallenden Isomerengemische sprachen für einen vollständigen Ablauf über die Naphthine bzw. das Anisin-(2.3). Auch das metallorganische Agens vermag somit die Eliminierung auszulösen. (vgl. Schema 5).



Dass auch bei Reaktionen von Halogenaromaten mit Amiden in Äther und siedendem Piperidin (Lit. 9, 10) vom Weg über das „Naphthin" Gebrauch gemacht wird, zeigten die bei Umsetzung von 1- und 2- Halogen-naphthalinen mit Lithium-piperidid bzw. $NaNH_2$/Piperidin erhaltenen Isomerengemische gleicher

Zusammensetzung unabhängig von der Natur der verwendeten Halogenverbindung.

Im Arbeitskreis von G. WITTIG wurde in eindrucksvollen Versuchen die Eignung des „Dehydrobenzols" zur Dien-Addition dargetan. Die Freisetzung dieses Teilchens aus o-Brom-fluorbenzol mit Lithiumamalgam oder Magnesium gewährleistet die Möglichkeit einer Reaktion mit Anthracen, Cyclohexadien, Cyclopentadien, Furan und N-Methyl-pyrrol (Lit. 11, 12).

6) 

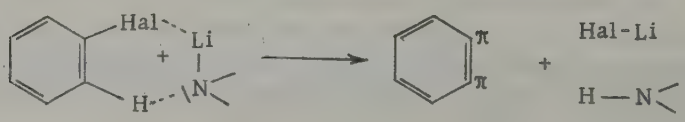
II. Mechanismen der Freisetzung und Weiterreaktion des Arins

Während die grundsätzliche Möglichkeit eines Auftretens des Arins bei nucleophilen, aromatischen Substitutionen durch die Vielzahl der Reaktionen hinreichend belegt ist, konnte bis jetzt noch kein klares Bild über den Mechanismus der Arinbildung gewonnen werden.

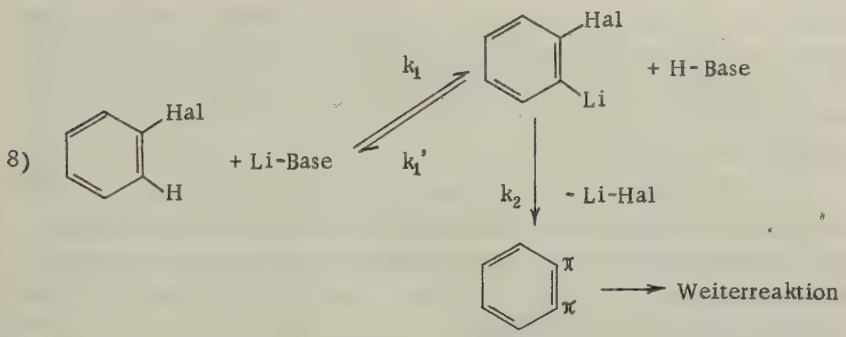
J.D. ROBERTS (Lit. 13) diskutierte auf Grund experimenteller Ergebnisse zwei Möglichkeiten der Arin-Freisetzung:

a) Einstufiger Mechanismus:

In einem Schritt wird in einem Mehrzentrenprozess, bei Alkaliamiden eventuell über einen energetisch günstigen 6-Ring, die Bildung des Arins vollzogen.

7) 

b) Beim zweistufigen Mechanismus entsteht das Arin vom Metallierungsprodukt aus, welches durch ein vorgeschaltetes Säure-Basen-Gleichgewicht erzeugt wird.



Da die Metallierungsgeschwindigkeit eine Funktion des negativen induktiven Effekts des o-Halogenatoms ist, liegt eine Reaktivitätsfolge F > Cl > Br > J nahe. Für die Abspaltungstendenz des Halogenids aus dem Metallierungsprodukt hat man in Analogie zu den Austrittsgeschwindigkeiten bei der aliphatischen S_N2-Substitution wohl mit einer Reihe F < Cl < Br < J zu rechnen.

Diese Reaktivitätsfolge und die Existenz der oben geforderten Metallierungsprodukte wurden durch die Versuche von H. GILMAN (Lit. 14) klar bewiesen: Die aus o-Brom-halogenbenzolen durch Halogen-Metallaustausch mit n-Butyllithium bei -60 bis -100° dargestellten o-Lithium-halogenbenzole konnten durch Carboxylierung bzw. Umsetzung mit Benzophenon nachgewiesen werden. Dabei zerfällt das o-Chlor-phenyl-lithium bereits bei einer Temperatur von -65° , bei der das o-Fluor-phenyl-lithium noch weitgehend beständig ist. o-Brom-phenyl-lithium war erst bei einer Temperatur von -100° darstellbar.

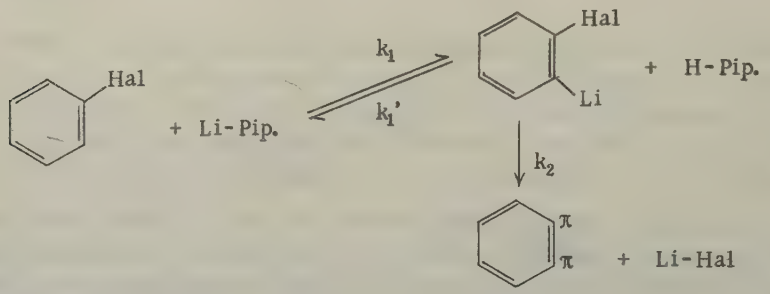
Zur Unterscheidung beider Möglichkeiten der Arinbildung zog J.D. ROBERTS (Lit. 13) den Isotopeneffekt o-deuterierter Halogenverbindungen heran. Nur im Falle eines Zweistufen-Mechanismus bietet das hierbei auftretende Metallierungsgleichgewicht die Möglichkeit einer Rückreaktion neben der Arin-Bildung. Da diese Reaktionsweise mit einer Entdeuterierung verbunden ist, führt sie zu einer starken Senkung des bei Reaktionen dieses Typs zu erwartenden Isotopeneffektes k_H/k_D von 5 bis 7.

Nach J.D. ROBERTS sollte nur beim Fluor- und Chlorbenzol mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak eine Metallierung stattfinden, während Brombenzol im gleichen Reaktionsmedium, sowie Chlor- und Brombenzol mit Lithium-diäthylamid in Äther den Weg über einen „concerted process" zum Arin beschreiten.

Neuere kinetische Untersuchungen in unserem Arbeitskreis von J. SAUER u. W. MACK am System Halogenbenzol und Lithium-dialkylamid mit wechselnden Konzentrationen an freiem Amin in Äther bei 20^0 (Lit. 15, 16) deuten darauf hin, dass bei der Arinbildung allgemein nur der Weg über das Metallierungsprodukt gewählt wird. Während Brom- und Jodbenzol bei einem Überschuss an freier Base Piperidin eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigten, trat beim Fluorbenzol eine ausgeprägte negative Abhängigkeit der RG-Konstanten von einem Überschuss an Amin auf; beim Chlorbenzol war nur eine sehr geringe Piperidin-Abhängigkeit zu beobachten.

Eine Einordnung dieser Versuchsergebnisse und der Befunde von J.D. ROBERTS in den Zweistufen-Mechanismus der Arinbildung gelingt durch die Annahme, dass sich die Halogenbenzole allein durch das Geschwindigkeitsverhältnis k_2/k_1' unterscheiden.

8a)



Bei den Fluoraromaten ist die Bindung des Halogenatoms so fest, dass die Rückreaktion mit der Arinbildung voll konkurrieren kann; J.D. ROBERTS beobachtete bei der Reaktion von o-Deutero-Fluorbenzol mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak einen unmessbar raschen Deuteriumaustausch, jedoch keine Anilin-Bildung. Mit $k_1' \leqslant k_2$ erklärt sich die negative Amin-Abhängigkeit der Bruttokonstante auf Grund des Massenwirkungsgesetzes.

Da bei den Chlor-, Brom- und Jodaromaten k_2 grösser ist als k_1', also die Abspaltung des Lithiumhalogenids schneller erfolgt, konnte bei diesen Halogenverbindungen keine negative Piperidin-Abhängigkeit beobachtet werden. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Überschuss an freiem Amin erklärt sich durch eine verbesserte Solvatation des abgespalteten Lithiumhalogenids.

Auch das von J. SAUER u. R. HUISGEN (Lit. 9) beobachtete Auftreten einer additiven Substitution (Gleichung 1) der Fluor-naphthaline bei der Reaktion mit Lithium-piperidid und Piperidin in Äther spricht in seiner Konzentrationsabhängigkeit für einen zweistufigen Mechanismus. Mit steigender Konzentration der Aktiv-Wasserstoff-Komponente Piperidin wurde das Metallierungsgleichgewicht immer

ungünstiger verschoben, so dass sich nun die langsamere Substitution nach dem Additionsmechanismus zu einem nicht unwesentlichen Prozentsatz an der Gesamtreaktion beteiligen konnte.

Reaktionsmöglichkeiten des Arins nach seiner Bildung.

Als hochreaktiver Zwischenzustand vereinigt sich das Arin leicht mit den nucleophilen Agentien, die seiner Freisetzung aus den Halogenaromaten dienten.

Hier offenbart sich die Verwandtschaft zur Reaktionsweise der Acetylen-Verbindungen, welche ebenfalls nucleophilen Additionen zugänglich sind.

Als Addenden kommen Lithium-phenyl, Lithium-piperidid und in flüssigem Ammoniak als stark solvatisierendem Lösungsmittel vielleicht auch freie Amid-Ionen in Betracht. Die Addition des Amins selbst als stark nucleophiles Agens vermag nach Versuchen von W. MACK im hiesigen Institut erfolgreich zu konkurrieren; Lithium-piperidid und Piperidin z.B. erscheinen bei der Anlagerung an das Arin gleichberechtigt (Lit. 16).

Basizität und Reaktionsgeschwindigkeit.

Auf Grund kinetischer Messungen am System Brombenzol und Lithium-amid in Gegenwart von freiem Amin in Äther bei 20^0 konnte J. SAUER (Lit. 15) eine Reaktivitätsfolge

Pyrrolidin > Piperidin $\gg$ Diäthylamin > Diisobutylamin > Dicyclohexylamin

ermitteln.

Die hier gezeigte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basizität und dem Raumbedarf des nucleophilen Agens stand aber im krassen Widerspruch zu dem Befund, dass die stärkere Base Phenyl-lithium mit Brombenzol wesentlich langsamer reagierte, als die schwächeren Basen Lithium-piperidid und Lithium-diäthylamid.

Die nähere Untersuchung dieses Phänomens führte in der „katalytischen Arylierung" zu einer Bereicherung der präparativen, organischen Chemie und zu einem zwingenden Beweis für die Zwischenstufen-Natur des Arins.

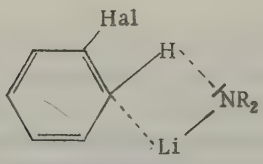
III. Die katalytische Arylierung mit dem Arin als Zwischenstufe

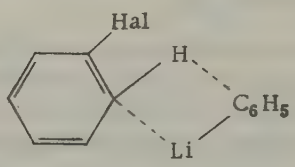
1.) Mechanismus

Wie oben gezeigt, vermögen sowohl lithiumorganische Verbindungen als auch Alkaliamide aus Halogenaromaten unter Halogenwasserstoff-Abspaltung „Arine" freizusetzen. Die von J. SAUER (Lit. 15) vorgenommene kinetische Verfolgung der Reaktionen von Halogenbenzolen mit Phenyl-lithium in Äther bei 20^0 zeigte eine Folge der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_{F\text{-Benzol}} \gg k_{Cl\text{-Benzol}} < k_{Br\text{-Benzol}} > k_{J\text{-Benzol}} .$$

Die gleiche Reaktivitätsreihe erhielt man bei den Reaktionen von Halogenbenzolen mit Lithium-piperidid in Abwesenheit von Piperidin. Von besonderer Bedeutung erschien uns, dass die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoff-Abspaltung nicht der Basizität des verwendeten Agens parallel geht. Phenyl-lithium ist eine stärkere Base als Lithium-piperidid, wie die kräftig exotherme Reaktion des ersteren mit Piperidin dartut. Dennoch setzt Lithium-piperidid bei 20^0 in Äther das Benz-in aus Chlorbenzol mit einer um den Faktor 70 grösseren RG-Konstanten frei, als Phenyl-lithium das vermag. Zur Erklärung dieser unterschiedlichen Reaktivität der beiden nucleophilen Teilchen wird folgender Mechanismus diskutiert:

9) 

und 

Dabei würde das freie Elektronenpaar der Lithiumamide die Erhöhung der Koordinationszahl erleichtern und so die grössere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Phenyl-lithium bedingen.

Phenyl-lithium liefert mit Fluorbenzol in glatter Reaktion o-Lithium-diphenyl (Lit. 17, 18), wobei sich an Benz-in als Zwischenstufe überschüssiges Phenyl-lithium addiert (Lit. 7, 19). Mit Chlorbenzol erfolgt die analoge Umsetzung viel langsamer (Lit. 18), so dass Neben- und Folgereaktionen die Ausbeuten zuweilen beeinträchtigen. Es gelingt nun, auf die oben erwähnte Diskrepanz zwischen Basizität und Reaktionsgeschwindigkeit eine Katalyse der Reaktion der Chloraromaten mit Aryl-lithium durch secundäres Amin zu gründen. Diese Amin-Katalyse, zunächst an der Diphenylbildung demonstriert, gestattet es, die Fluorverbindungen gegen die wohlfeileren Arylchloride auszutauschen.

Die Reaktion des Chlorbenzols mit Phenyl-lithium in siedendem Äther lieferte bei Hydrolyse nach 9 Std. 17% Diphenyl. Setzt man der Reaktionslösung katalytische Mengen Piperidin zu, dann schnellt die Diphenyl-Ausbeute auf 61% hoch. (Tab. 1)

Die vom sek. Amin ausgelöste Hauptvalenzkatalyse lässt sich leicht formelmässig wiedergeben (siehe beiliegendes Schema). Das Phenyl-lithium überführt das zugesetzte Piperidin momentan in Lithium-piperidid (1). Diese Base konkurriert nun mit dem Phenyl-lithium in der Bildung des Benz-ins aus Chlorbenzol. Trotz der höheren Konzentration an Phenyl-lithium kommt die Reaktion(3) mit ihrer viel höheren RG-Konstante zum Zug. Anschliessend treten die beiden Basen in (4) und (5) in Konkurrenz um das Benz-in. Bei dieser nucleophilen Addition an die Zwischenstufe ist das Phenyl-lithium auf Grund seiner grösseren Konzentration erfolgreicher +).

Ergänzt man schliesslich die Reaktionen (3) und (4) durch (6), in welcher der Katalysator zurückgebildet wird, dann ergibt sich als Summe:

$$C_6H_5\text{-}Li + Cl\text{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{-}C_6H_5 + LiCl$$

Das gleichzeitig isolierbare N-Phenyl-piperidin (Tab. 1) zeugt, dass die Möglichkeit der Addition von Lithium-piperidid an das Benz-in genutzt wird.

Das Phänomen der „katalytischen Phenylierung" vermag als eleganter Beweis für den Charakter des Benz-ins als Zwischenstufe im Energieprofil der Gesamtreaktion zu dienen. Angesichts der Variationsbreite des Aryl-lithiums und des Chloraromaten eröffnet die Amin-Katalyse eine bequeme Synthese von Biarylen. (Eine Verwendung der entsprechenden Brom- und Jodaromaten verbot sich, da der unter den genannten experimentellen Bedingungen schnelle Halogen-Metallaustausch die auftretenden Reaktionsprodukte zu komplex gestaltet.)

2.) Präparative Ausführung bei Halogenbenzolen

a) Katalytische Phenylierung.

Die Ausbeuten an Diphenyl im System Chlorbenzol und Phenyl-lithium im Verhältnis 1 : 2 stiegen von 17% beim unkatalysierten Versuch, durch eine dreimalige Zugabe von 7.5 Mol-% Piperidin bzw. Pyrrolidin (bezogen auf Phenyl-lithium) auf 61 bzw. 46%. Die Reaktionszeit betrug jeweils 9 Std. Bei Brom- und Jodbenzol entfaltete die Piperidin-Katalyse die gleiche Wirksamkeit.

+) In unveröffentlichten Arbeiten unseres Laboratoriums hat Herr Dipl. Chem. W. Mack Konkurrenzkonstanten der Arin-Addition gemessen; dabei ergab sich, dass Benz-in das Phenyl-lithium sogar mit 3mal grösserer RG-Konstante aufnimmt als das Lithium-piperidid.

Dagegen konnte beim Diäthylamin keine merkliche Katalysewirkung festgestellt werden. Die kinetischen Messungen von J. SAUER (vgl. S. 7) machen dies Verhalten des Amins verständlich. Das Lithium-diäthylamid besitzt nicht länger einen ausreichenden geschwindigkeitsmässigen Vorsprung vor dem Phenyl-lithium, um das Phänomen der Aminkatalyse zu gewährleisten.

Tab. 1 Reaktionen der Halobenzole mit Phenyl-lithium in 200 ccm Äther (Umsatzzeit: 9 Std. bei 35° und 14 Std. bei 18°C)

Versuch Nr.	mMol Halogen-benzol	mMol Phenyl-Li	mMol Amin	Diphenyl % d.Th.	tert. Amin % d.Th.
1.	60 C_6H_5Cl	130	ohne	17	0
2.	60 C_6H_5Cl	130	Je 10 Piperidin nach 0, $3\frac{1}{2}$ und 7 Std.	61	13 N-Phenyl-piperidin
3.	60 C_6H_5Br	130	wie oben	60	13 N-Phenyl-piperidin
4.	60 C_6H_5J	130	wie oben	46	10 N-Phenyl-piperidin
5.	50 C_6H_5Cl	110	Je 10 Pyrrolidin nach 0, 2 und 4 Std.	46	19 N-Phenyl-pyrrolidin
6.	80 C_6H_5Cl	120	80 Diäthylamin in 3 Std.	12	16 „Diäthyl-anilin"
7.	80 C_6H_5Br	120	wie oben	13	13 „Diäthyl-anilin"

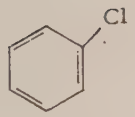
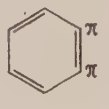
Anmerkung: Die Versuche 1 mit 5 wurden von J. SAUER durchgeführt.

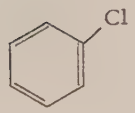
Die als Nebenprodukte der Reaktion in 10 bis 19proz. Ausbeute anfallenden tertiären Amine N-Phenyl-piperidin und N-Phenyl-pyrrolidin wurden durch Vergleich der Pikratschmelzpunkte identifiziert. Die Basenanteile aus den Versuchen mit Diäthylamin enthielten jedoch nur etwa 60% des erwarteten N-Diäthyl-anilins. Die restlichen 40% der Base konnten weder über ein Pikrat, noch als Tosylamid oder Nitrosamin charakterisiert werden. Das IR-Spektrum des Gemischs unterschied sich nur durch drei kleine Banden bei 8.80, 13.18 und 14.31 μ von dem des reinen Diäthyl-anilins.

Reaktionsschema der katalytischen Phenylierung

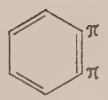
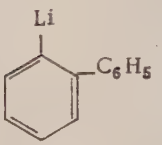
(1) $C_6H_5\text{-}Li + HNC_5H_{10} \longrightarrow Li\text{-}NC_5H_{10} + C_6H_6$

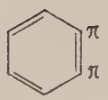
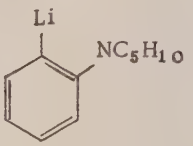
Arin-Bildung:

(2)  + C_6H_5Li —langsam→  + $LiCl + C_6H_6$

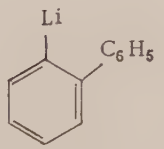
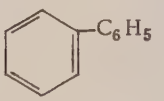
(3)  + $Li\text{-}NC_5H_{10}$ —schnell→ + $LiCl + HNC_5H_{10}$

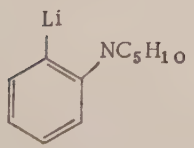
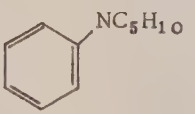
Addition an das Arin:

(4)  + $C_6H_5\text{-}Li$ →  + ⇢ höhermolekulare o-Polyphenyl-Verbindungen

(5)  + $Li\text{-}NC_5H_{10}$ →  + ⇢ höhermolekulare o-Polyphenyl-piperidyl-Verbindungen

Rückbildung des Lithium-piperidids

(6)  + HNC_5H_{10} →  + $Li\text{-}NC_5H_{10}$

(7)  + HNC_5H_{10} →  + $Li\text{-}NC_5H_{10}$

b) Versuche zur Freisetzung des Arins mit Brom-magnesium-piperidid.

Während die Umsetzung der Halogenbenzole mit Lithium-piperidid im Molverhältnis 1 : 2 in Äther zu ausgezeichneten Ausbeuten (85 bis 94%) an N-Phenyl-piperidin führte (Lit. 20), konnten beim Umsatz von Brombenzol mit Brom-magnesium-piperidid im Molverhältnis 1 : 2 weder in siedendem Äther noch in kochendem Anisol als Reaktionsmedium wägbare Mengen an N-Phenyl-piperidin gefasst werden. Eine Freisetzung des Benz-ins mit Brom-magnesium-piperidid findet offensichtlich nicht statt.

c) Tolylierungsreaktionen.

Tabelle 2. enthält die Daten für die Darstellung des 2-Methyl-diphenyls aus o-Tolyl-lithium und Chlorbenzol. Wie der Vergleich der 2-Std.-Ansätze lehrt, erhöht Zusatz von 14 Mol-% Piperidin die Ergiebigkeit auf das fast 4fache. Die Ausbeuteangaben beziehen sich teils auf destilliertes Rohprodukt, teils auf die IR-Analyse des Gemisches.

Tab. 2 Reaktionen von Chlorbenzol mit o-Tolyl-lithium in 200 ccm Äther bei 35°C

Versuch Nr.	Cl-Benzol mMol	o-Tolyl-lithium mMol	mMol Piperidin	Reakt.-zeit Std.	2-Methyl-diphenyl % d. Th.	N-Phenyl-piperidin % d. Th.
8.	50	110	ohne	2	6 +)	0
9.	50	110	Je 5 nach 0, 45 und 90 Min.	2	23 +)	2
10.	50	110	Je 10 nach 0, 2½ und 5 Std.	8 ++)	43	24
11.	60	140	10 zu Beginn, 20 in 5 Std.	9 ++)	51	12

+) Diese Ausbeuten wurden auf Grund der quantitativen IR-Analyse errechnet.

++) Diese Versuche blieben nach den angegebenen Reaktionszeiten noch 14 Std. bei Raumtemperatur stehen.

Auf Grund einer geringen sterischen Hinderung durch die ortho-ständige Methyl-Gruppe dürfte die Addition des o-Tolyl-lithiums an das Benz-in langsamer erfolgen als die des Phenyl-lithiums. Bei der katalytischen Tolylierung nach der Standardmethode mit 3mal 9 Mol-% Piperidin erhielten wir neben 43% o-Methyl-diphenyl 24% N-Phenyl-piperidin. Eine geringe Stationärkonzentration an Amin sollte, wie aus dem Reaktionsschema 10) ersichtlich, eine bevor-

zugte Addition von Tolyl-lithium zur Folge haben. Bei langsamer, kontinuierlicher Zugabe des Katalysators (Aufzehrmethode) liess sich die unerwünschte Phenylierung des Piperidins wirksam zurückdrängen.

d) Reaktionen mit Mesityl-lithium.

Bei der Reaktion von Fluor- und Chlorbenzol mit Mesityl-lithium haben wir drei Faktoren Rechnung zu tragen:

1. Die Metallierungsgeschwindigkeit der Halogenbenzole durch das stark sterisch gehinderte Mesityl-lithium dürfte — letztlich aus Entropiegründen — herabgesetzt sein.

2. Aus den gleichen Gründen wird die Addition der metallorganischen Verbindung langsamer erfolgen.

3. Die Reaktion von Mesityl-lithium mit Halobenzol ist heterogen. Die Lithiumverbindung löst sich nur schwer in Äther; die überstehende klare Ätherlösung wurde 0.05molar befunden.

Diese drei, einer Mesitylierung von Halogenbenzol entgegenwirkenden Faktoren machen die geringen Ausbeuten an Mesityl-benzol selbst bei sehr langen Kochzeiten verständlich.

Tab. 3 Reaktionen von Chlor- und Fluorbenzol mit Mesityl-lithium in 250 ccm Äther bei 35°C

Versuch Nr.	Halogen-benzol mMol	Mesityl-lithium mMol	Piperidin mMol	Mesityl-benzol % d.Th.	N-Phenyl-piperidin % d.Th.
12.	120 C_6H_5Cl	290	12 zu Beginn, 24 in 13 Std.	18	14
13.	50 C_6H_5F	150	-	8	-

3.) Weitere katalytische Phenylierungen

Wie die bisher aufgeführten Versuche zeigten, vermag das durch Lithiumpiperidid oder Phenyl-lithium freigesetzte Arin diese basischen Reaktionspartner selbst zu addieren. In Gegenwart weiterer Basen Li-R (Lithiumsalze von organischen Verbindungen mit acidem Wasserstoff) hat man mit einer zusätzlichen Konkurrenzaddition zu rechnen, wobei die Ausbeute an Anlagerungsprodukt C_6H_5-R von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Anlagerungsbereitschaft der Base Li-R abhängig sein sollte.

Tab. 4 Katalytische Phenylierungen mit Brombenzol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

Versuch Nr.	Ausgangs-Substanzen	Reaktions-zeit in Std.	Phenylierungsprodukt	Ausbeute in % d.Th. bezogen auf Brombenzol	Anilin-Ausbeute in % d.Th.	Diphenyl-amin Ausbeute in % d.Th.
19.	150 mMol KNH_2 60 mMol α-Picolin 80 mMol Brombenzol	6	2-Benzyl-pyridin 2-Benzhydryl-pyridin 2-Trityl-pyridin	29 25 4	15	-
20.	150 mMol KNH_2 60 mMol γ-Picolin 80 mMol Brombenzol	6	4-Benzyl-pyridin 4-Benzhydryl-pyridin 4-Trityl-pyridin	30 28 2	(29) +)	-
21.	150 mMol KNH_2 50 mMol Inden 80 mMol Brombenzol	7	1-Phenyl-inden	27	30	-
22.	220 mMol KNH_2 70 mMol Inden 80 mMol Brombenzol	7	1-Phenyl-inden	32	30	-
23.	150 mMol KNH_2 60 mMol Triphenylmethan 80 mMol Brombenzol	6	Tetraphenylmethan	28	20	-
24.	150 mMol KNH_2 60 mMol 2-Methyl-indazol 80 mMol Brombenzol	6	2-Methyl- 3-phenyl-indazol	20	24	-
25.	150 mMol KNH_2 50 mMol Diphenylamin 80 mMol Brombenzol	5	Triphenylamin	7	24	-
26.	150 mMol KNH_2 60 mMol Cyclohexanon 80 mMol Brombenzol	6	-	-	29	19
27.	150 mMol KNH_2 60 mMol Dimedon 80 mMol Brombenzol	6	-	-	24	20
28.	150 mMol KNH_2 60 mMol Caprolactam 80 mMol Brombenzol	5	-	-	30	27
29.	150 mMol KNH_2 60 mMol Cyclopentadien 80 mMol Brombenzol	6	-	-	27	29
30.	150 mMol KNH_2 60 mMol Pyrrol 80 mMol Brombenzol	6	-	-	30	33

+) verunreinigt mit γ-Picolin .

In der Bildung von C_6H_5-R liegt wiederum ein untrüglicher Beweis für die Zwischenstufen-Natur des Arins: Wenn die Verbindung Li-R ihrerseits nicht in der Lage ist, eine Substitution am Brombenzol auszulösen, muss bei der Reaktion mit Lithium-piperidid oder Phenyl-lithium eine reaktionsfähige Zwischenstufe gebildet werden, die erst in einer Folgereaktion ihre Reaktionspartner auswählt.

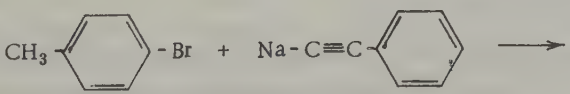
a) Konkurrenzadditionen in siedendem Äther.

Während Indazol-lithium nicht mit Lithium-piperidid erfolgreich um das Benz-in zu konkurrieren vermag, reagierte Pyrrol-lithium mit Brombenzol und Lithium-piperidid unter Bildung von 23% 2-Phenyl-pyrrol neben 26% N-Phenyl-piperidin. Das 2-Phenyl-pyrrol konnte aus dem Reaktionsgemisch durch Fällung mit Petroläther isoliert und durch Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Stickstoffanalyse charakterisiert werden. Bei der Reaktion von Indol-lithium mit dem Benz-in erhielt ich 1-Phenyl-indol in Ausbeuten von 5-6% neben dem bevorzugten N-Phenyl-piperidin.
Diese Versuche über Konkurrenzadditionen an das Arin wurden inzwischen von W. MACK (Lit. 16) weiter verfolgt.

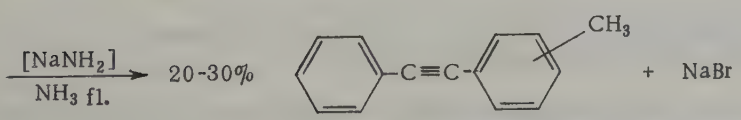
b) Katalytische Phenylierungen in flüssigem Ammoniak.

Wie J.D. ROBERTS zeigen konnte, erfolgt die Bildung des Anilins aus Chlorbenzol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak über das „benzyne". Mit der Annahme dieser Zwischenstufe fand eine Vielzahl von „Alkaliamid katalysierten Phenylierungsreaktionen mit Halogenbenzolen" aus dem Arbeitskreis um F.W. BERGSTROM (Lit. 21) eine überraschend einfache Erklärung. Die Kaliumsalze von Anilin, Diphenylamin, Triphenyl- und Diphenylmethan, α-Picolin, Chinaldin, Lepidin, Acetonitril und o-Tolunitril werden in flüssigem Ammoniak nicht oder nur sehr langsam mittels Chlorbenzol phenyliert; erst in Gegenwart von Kaliumamid laufen diese Reaktionen ab. Die Art der Aktivierung durch das meist stöchiometrisch verwendete Kaliumamid war damals noch unklar.

J.D. ROBERTS (Lit. 13) steuerte zu diesem Problem ein weiteres, hübsches Beispiel bei:

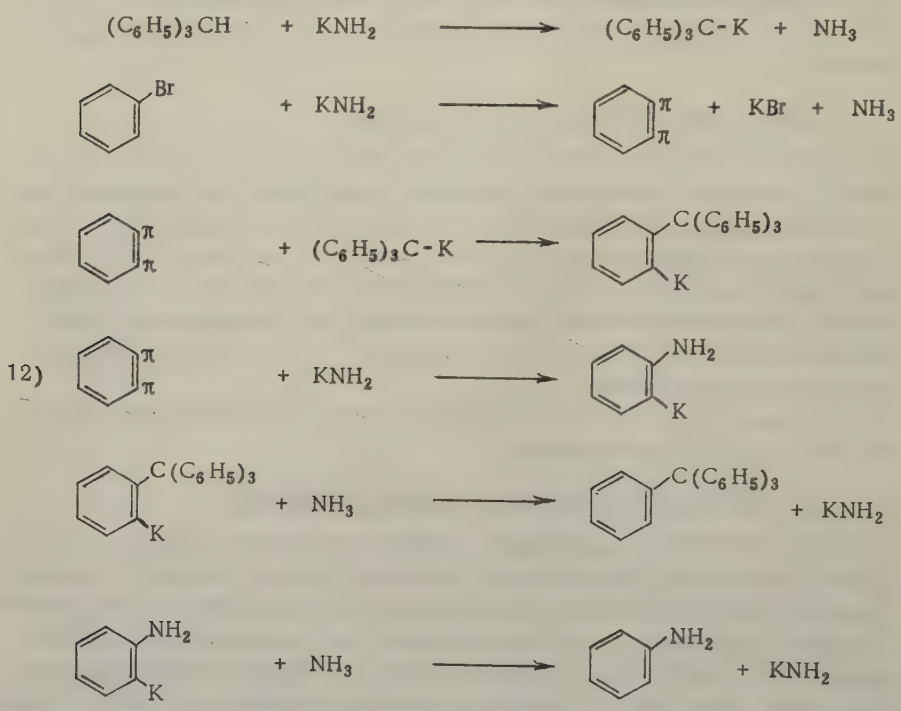


11)



p : m = 4 : 6

Wie wir heute wissen, entspricht der Reaktionsablauf den bisher behandelten katalytischen Phenylierungen. Als Beispiel sei die Phenylierung von Triphenylmethan mit Brombenzol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak herausgegriffen:



12)

In flüssigem Ammoniak als stark solvatisierendem Lösungsmittel dürfte es sich um eine Reaktion der freien Anionen handeln. Besitzt das entstandene Umsetzungsprodukt noch ein weiteres acides Wasserstoff-Atom, so erfolgt über die gleiche Reaktionskette eine weitere Phenylierung zu höhersubstituierten Verbindungen.

Meine Versuchstechnik bei den katalytischen Phenylierungen in flüssigem Ammoniak sei kurz skizziert:

Zu einer Lösung von 90 mMol KNH_2 und 60 mMol Kaliumsalz der betreffenden Bronsted-Säure in 300 ccm flüssigem Ammoniak tropft man innerhalb einer halben Stunde 80 mMol Brombenzol und hält 5-6 Std. bei -33°C. Die Aufarbeitung richtete sich nach den jeweiligen chemischen und physikalischen Eigenschaften der erwarteten Reaktionsprodukte.

Die unter obigen Versuchsbedingungen vergleichbaren Konzentrationen an additionsfähigen Basen konkurrieren nun um das Benz-in. Von den untersuchten

Verbindungen lieferten 1- und 4-Methyl-pyridin, Inden, Triphenylmethan, 2-Methyl-indazol und Diphenylamin die erwarteten Phenylierungsprodukte, während bei den in flüssigem Ammoniak schwer löslichen Kaliumsalzen von Cyclohexanon[+], Dimedon, Caprolactam und Cyclopentadien keine Addition an das Benz-in erfolgte. Ebenso konnte auch bei der Reaktion mit Pyrrol-kalium weder das 2-Phenyl-pyrrol noch ein Dien-Addukt gefasst werden. Bei den Umsetzungen mit den letztgenannten Verbindungen wurde allein die Konkurrenzreaktion der Anilin- und Diphenylamin-Bildung beschritten.

Die Identifikation der jeweiligen Phenyl-Abkömmlinge erfolgte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt, sowie Vergleich der IR-Spektren; wenn möglich wurden auch die Pikrate dargestellt. Im Falle des noch nicht beschriebenen 4-Trityl-pyridins stimmte die Stickstoff- und C,H-Analyse mit den errechneten Werten überein.

IV. Nucleophile Substitutionen über Naphthine

1.) Reaktionen der Chlor- und Fluor-naphthaline mit Lithium-diäthylamid in Äther

Als Beispiel einer Amidsubstitution untersuchte ich die Einwirkung des Lithium-diäthylamids unter den von R. HUISGEN u. J. SAUER (Lit. 9) für die N-Naphthyl-piperidine als optimal erkannten Bedingungen.

In die siedende, ätherische Lösung der Halogen-naphthaline mit 4 Äquivalenten Diäthylamin liess ich innerhalb 4 Std. 2 Äquivalente Phenyl-lithium in Äther eintropfen. Nach 5stündigem Rückflusskochen und Stehen über Nacht isolierte ich nach der Aufarbeitung neben 3-13% Naphthalin die Isomerengemische der Diäthylamino-naphthaline in Ausbeuten von 81 bis 95%.

Für die Bildung des Naphthalins kann nur eine reduzierende Wirkung des Lithiumamids verantwortlich gemacht werden. H.S. MOSHER u. E.J. BLANZ (Lit. 23) konnten am Beispiel der Reduktion von o-Brom-anisol mit Lithium-dineopentylamid dessen Oxydationsprodukt, ein Aldimin, fassen und einen vernünftigen Reduktionsmechanismus vorschlagen.

Als elegante Methode zur quantitativen Bestimmung der stellungsisomeren tert. Amine wurde die IR-Spektrographie herangezogen. Mit Hilfe künstlicher Gemische der reinen 1- bzw. 2-N-Diäthylamino-naphthaline wurden Eichspektren aufgenommen die eine Absolutbestimmung der Amine gestatteten.

Wie erwartet, ergaben 1- und 2-Chlor-naphthalin über das 1.2-Naphthin (III) S. 3 Gemische von 1- und 2-Diäthylamino-naphthalin, die innerhalb der Fehler-

---

[+] Vergleiche die Darstellung aliphatischer ∝-Phenyl-ketone nach W.W. LEAKE und R. LEVINE (Lit. 22).

Tab. 5 Umsetzungen der Chlor- und Fluor-naphthaline mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin in siedendem Äther

Versuch Nr.	Halogen-naphthalin	Verhältnis Halogen-naphth./ Phenyl-Li/ Diäthylamin	Zutropfzeit des Phenyl-Li in Std.	Kochzeit in Std.	Rohausbeute an Diäthylamino-naphthalinen % d.Th.	IR-Analyse des Isomerengemisches	
						Gehalt an reinen Isomeren in %	Prozent. Verhältnis α : β-Isomeres
31.	1-Chlor-	1:2 :4	4	9	81	96	39.6:61.1
32.	2-Chlor-	1:2 :4	4	9	89	94	38.4:61.6
33.	1-Fluor-	1:2 :4	4	10	90	91	56.7:43.3
34.	2-Fluor-	1:2 :4	4	10	90	100	38.2:61.8
35.	2-Fluor-	1:1.6:6	8	14	95	100	38.9:61.1

grenze der IR-Analyse ($\pm$1.5%) die gleiche Zusammensetzung aufwiesen. Ein Vergleich mit den von J. SAUER für die N-Naphthyl-piperidine gefundenen Werten (Lit. 9) zeigt eine 8proz. Verschiebung des Isomeren-Verhältnisses zugunsten des α-Amins.

Das 1-Fluor-naphthalin zeigte analog zur Einwirkung des Lithium-piperidids auch mit dem -diäthylamid eine bevorzugte Bildung des 1-Diäthylamino-naphthalins. Da die Beteiligung eines 1.4-Naphthins bei diesen Arin-Reaktionen mit Sicherheit auszuschliessen ist (Lit. 9), muss auf Grund des α : β-Isomerenverhältnisses von 57 : 43 auf eine 25proz. Beteiligung einer nucleophilen Substitution nach dem Additions-Mechanismus geschlossen werden. Überraschenderweise resultierten bei der Umsetzung des 2-Fluor-naphthalins die tertiären Basen im „1.2-Naphthin-Verhältnis"; der additive Chemismus der Substitution kam auch in einem zweiten Versuch nicht zum Zug, obwohl wir hier mit längerer Zutropfzeit des Phenyl-lithiums ein kleineres Verhältnis Lithium-diäthylamid : Diäthylamin einstellten. Offensichtlich wird die Konkurrenz der beiden Mechanismen der Substitution auch von der Konstitution des Lithium-dialkylamids beeinflusst.

Die widersprechenden Versuchsergebnisse von H. GILMAN et al. (vgl. S. 1) dürften auf eine ungeeignete Analysenmethode zurückzuführen sein. Die IR-Analyse stand damals noch nicht zur Verfügung; deshalb übersahen wohl die amerikanischen Autoren den beachtlichen Anteil an 1-Diäthylamino-naphthalin.

2.) Phenylierung der Chlor-naphthaline

Die Fortsetzung der Versuche von J. SAUER (Lit. 15) über die katalytische Phenylierung der Chlor-naphthaline führte durch weitgehende Variation der Reaktionsbedingungen zu weiteren Aufschlüssen über den Eliminierungsmechanismus der nucleophilen, aromatischen Substitution.

a) Unkatalysierte Phenylierungsreaktionen der 1- und 2-Chlor-naphthaline.

Die Umsetzungen der Chlor-naphthaline mit 2 Äquivalenten Phenyl-lithium laufen wesentlich langsamer ab als die der Fluor-naphthaline. Dabei reagierte das 2-Chlor-naphthalin etwa doppelt so schnell wie das 1-Isomere. Das aus 1-Chlor-naphthalin erhaltene Isomerengemisch bestand laut IR-Analyse aus 35.2% 1-Phenyl- und 64.8% 2-Phenyl-naphthalin. Die Übereinstimmung mit den von R. HUISGEN u. L. ZIRNGIBL (Lit. 19) gefundenen Werten bei den Reaktionen von 1-Fluor-naphthalin mit lithiumorganischen Verbindungen, legt auch hier einen vollständigen Ablauf über das 1.2-Naphthin (III) nahe. Die Abweichung des Kohlenwasserstoffgemisches aus 2-Chlor-naphthalin, das 27.9% 1-Phenyl- und 72.1% 2-Phenyl-naphthalin enthielt, muss auf die Beteiligung des Weges über 2.3-Naphthin (IV) zurückgehen. Ein Verhältnis der 1.2- zur 2.3-Eliminierung von 3.8 : 1 (3.7 : 1 bei der Fluorverbindung (Lit. 19)) trägt den gefundenen Zahlen Rechnung.

Zur Deutung des Verhältnisses der 1- und 3-Metallierung sei folgendes angeführt. Im unsubstituierten Naphthalin ist die Acidität am α-CH grösser als in der β-Stellung (Lit. 24). Der induktive Effekt eines elektronenanziehenden Substituenten in der Naphthalin-2-Stellung erhöht die Metallierungsgeschwindigkeit in 1- und in 3-Stellung gleichermassen. Kommt dem 2-Substituenten zusätzlich noch ein elektronenliefernder mesomerer Effekt zu, dann beschränkt sich dessen Wirkung vornehmlich auf die Position 1, und zwar hier im Sinne einer Aciditätsminderung. Solange der induktive Effekt dominiert, überwiegt die Metallierung in 1; erst mit Methoxylgruppe oder anionischem Sauerstoff (Lit. 25) als 2-Substituenten kommt die Acidität in 1 zugunsten derjenigen in 3 zum Erlöschen. Mit steigendem mesomeren Effekt hat man also auch mit einer vermehrten Bildung des 2.3-Naphthins zu rechnen, eine Erwartung, die mit den experimentellen Ergebnissen weitgehend übereinstimmt. (Lit. 19).

Für den Richtungssinn der Addition von metallorganischen Verbindungen an das 1.2-Naphthin sind wiederum nur elektronische, jedoch keine sterischen Faktoren verantwortlich. Völlig unabhängig vom Raumbedarf des Carbanions (Phenyl-, n-Butyl- und tert.Butyl-) (Lit. 19) erfolgt die Anlagerung in einem konstanten Verhältnis von 35 : 65 ± 2% an die Stellungen 1 und 2 des Naphthins. Im Falle des 1-Chlor-naphthalins dürfte ein etwas niedrigerer Energieinhalt des 2-Phenyl-naphthyl-(1)-Anions (der benachbarte Benzolkern mit seinem elektronenanziehenden induktiven Effekt vermag einen Teil der negativen Ladung in 1 zu übernehmen) für die um den Faktor 2 bevorzugte Addition des Restes R der lithiumorganischen Verbindung in Position 2 des Naphthalins verantwortlich sein.

b) Katalytische Phenylierung der Chlor-naphthaline.

Fügte ich zu einer Lösung von 1 Äquivalent 1- bzw. 2-Chlor-naphthalin und 2.3 Äquivalenten Phenyl-lithium in 200 ccm siedendem Äther im Abstand von etwa 2 Std. dreimal 8.7 Mol-% Piperidin zu (Standardmethode), so erhielt ich nach einer Reaktionszeit von 9 Std. das Gemisch der Phenyl-naphthaline in Ausbeuten von 66 bzw. 72% d.Th. Gerade bei kurzen Reaktionszeiten ist die Piperidin-Katalyse mit Beschleunigungsfaktoren von 6-8 recht eindrucksvoll. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung erfolgte stets aus 2-Chlor-naphthalin rascher als aus der 1-Chlor-Verbindung. Pyrrolidin ist mindestens ebenso wirksam wie Piperidin.

Mit Diäthylamin wurde zwar die Bildung höhermolekularer o-Polyphenyl-Verbindungen (Harze) weitgehend unterdrückt, jedoch war die Katalyse aus den S. 10 besprochenen Gründen gering. Die Ausbeuteunterschiede betrugen etwa 15%.

Eine Aminkatalyse nach der Aufzehrmethode (vgl. S. 11) am Modellsystem 1-Chlor-naphthalin und Phenyl-lithium liess keinen entscheidenden Vorteil erkennen. Beim Eintropfen von 26 Mol-% Piperidin innerhalb 10 Std. erhielt ich

Tab. 6 Reaktionen der Chlor-naphthaline mit Phenyl-lithium in Äther bei 35°C

Versuch Nr.	Halogen-naphthalin + Phenyl-Li	mMol Amin	Reaktionszeit in Std.	Rohausbeute an Phenyl-naphthalinen % d.Th.	IR-Analyse des Isomerengemisches	
					korrigierte Ausbeute der Isomeren in %	Prozent. Verhältnis $\alpha : \beta$
36.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	-	2	5.7	4.4	32.6:67.4
37.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	-	9 +)	24	22	32.7:67.3
38.	50 mMol 1-Chlor- 200 mMol Phenyl-Li	-	115	87	79	35.0:65.0
39.	50 mMol 1-Chlor- 200 mMol Phenyl-Li	-	115	87	78	35.5:64.5
46.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zugabe von 5 mMol Piperidin nach 0, 45 u. 90 Min.	2	35	30	34.0:66.0
47.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zugabe von 10 mMol Piperidin nach 0, $2\frac{1}{2}$ u. 5 Std.	9 +)	66	66	35.0:65.0
48.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zutropfen von 30 mMol Piperidin in 5 Std.	8 +)	47	39	32.1:67.9
49.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zutropfen von 30 mMol Piperidin in 10 Std.	12 +)	64	62	35.3:64.7
50.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zutropfen von 30 mMol Diäthylamin in 3 Std.	8 +)	29	24	34.4:65.6
51.	50 mMol 1-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zutropfen von 30 mMol Diäthylamin in 10 Std.	12 +)	50	49	35.1:64.9
52.	50 mMol 1-Chlor- 110 mMol Phenyl-Li	Zutropfen von 30 mMol Pyrrolidin in 2 Std.	$2\frac{1}{2}$	43	41	34.2:65.8
40.	50 mMol 2-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	-	$1\frac{1}{4}$	7.6	5.8	26.5:73.5
41.	50 mMol 2-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	-	2	11	10	24.1:75.9
42.	50 mMol 2-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	-	9 +)	41	37	23.8:76.2
43.	50 mMol 2-Chlor- 215 mMol Phenyl-Li	-	14 +)	61	47	26.2:73.8
44.	50 mMol 2-Chlor- 200 mMol Phenyl-Li	-	50	92	83	27.9:72.1
45.	50 mMol 2-Chlor- 200 mMol Phenyl-Li	-	75	93	85	27.4:72.6
53.	50 mMol 2-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zutropfen von 40 mMol Piperidin in 1 Std.	$1\frac{1}{4}$	47	46	29.5:70.5
54.	50 mMol 2-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zugabe von 5 mMol Piperidin nach 0, 45 u. 90 Min.	2	53	50	31.6:68.4
55.	50 mMol 2-Chlor- 115 mMol Phenyl-Li	Zugabe von 10 mMol Piperidin nach 0, $2\frac{1}{2}$ u. 5 Std.	9 +)	72 ++)	72	29.8:70.2

+) Diese Versuche blieben nach den angegebenen Reaktionszeiten noch 13-14 Std. bei Zimmertemperatur stehen.

++) Der Versuch wurde von J. SAUER durchgeführt.

die gleiche Ausbeute an dem Gemisch der Phenyl-naphthaline wie beim Zusatz von drei Chargen zu je 8.7 Mol-% in $2^1/_2$ Std.-Abständen.

Da das Lithium-piperidid nur die Bildung des Arins beschleunigt, den Ablauf der Phenyl-lithium-Anlagerung an das Arin aber nicht beeinflusst, sollte mit und ohne Amin-Katalyse das gleiche Gemisch von 1- und 2-Phenyl-naphthalin resultieren. Diese Erwartung findet sich in Tab. 6 für die Produkte aus 1-Chlor-naphthalin innerhalb der Fehlergrenzen der IR-Analyse erfüllt. Dagegen lieferte 2-Chlor-naphthalin in der katalysierten und unkatalysierten Reaktion charakteristisch abweichende Produkte. Hier liegt die Ursache im Akt der Arin-Freisetzung. 2-Chlor-naphthalin bildet mit Phenyl-lithium rund 80% 1.2-Naphthin (III) und rund 20% 2.3-Naphthin (IV) — vgl. S. 17 — während Lithium-piperidid nur im Sinne der Bildung von (III) Chlorwasserstoff abspaltet. (Lit. 9). Überraschenderweise ist also die schnellere Reaktion sogar die selektivere. Da (IV) bei der anschliessenden Addition ausschliesslich 2-Phenyl-naphthalin gibt, trat als Ergebnis der Reaktionsverzweigung im System 2-Chlor-naphthalin + Phenyl-lithium ein Gemisch von 27% 1- und 73% 2-Phenyl-naphthalin auf. Diese Proportion verschob sich mit zunehmender Wirksamkeit der Piperidin-Katalyse immer stärker in Richtung des „1.2-Naphthin-Verhältnisses" 35 : 65%.

Der quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte diente wiederum die Infrarot-Spektroskopie. Da die Banden der als Verunreinigung auftretenden Chlor-naphthaline nicht störten, konnten auch Absolutausbeuten an Phenylierungsprodukten in den destillierten Reaktionsgemischen aus den IR-Spektren errechnet werden.

Für den höheren Prozentgehalt an 2-Phenyl-naphthalin bei den Reaktionen mit unvollständigem Umsatz muss ein Aufarbeitungsfehler verantwortlich gemacht werden: Selbst bei vorsichtigem Abdestillieren des restlichen Chlor-naphthalins im Vakkum traten kleine Verluste an dem leichter flüchtigen 1-Phenyl-naphthalin ein, wodurch sich das Isomerenverhältnis zugunsten des 2-Phenyl-naphthalins verschob.

V. Phenylierung des p-Chlor-diphenyls

Die Arylierung von p-Chlor-diphenyl mit 2 Äquivalenten Phenyl-lithium in Äther lieferte nach 6 Std. Rückflusskochen und anschliessender Hydrolyse das Gemisch der m- und p-Terphenyle in 18proz. Ausbeute. Die Katalyse mit Piperidin liess die Ausbeute auf 65% emporschnellen. Es erwies sich sogar als vorteilhaft, die Konzentration des katalytisch wirksamen Amins bescheiden zu halten, wie der Vergleich des 6- und 9-Std. Versuchs lehrt.

Tab. 7 Umsetzung von 25 mMol p-Chlor-diphenyl mit 60 mMol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther bei 35°

Versuch Nr.	Reaktions-zeit Std.	mMol Amin	Ausbeute an isom. Terphenylen in % d.Th.	% Isomeres im Terphenylgemisch p-	m-
56.	6	-	18	47.8	52.2
57.	6	3 mMol Piperidin nach 0, 1 u. 2 Std.	65	44.7	55.3
58.	9.5+)	5 mMol Piperidin nach 0, 2.5 u. 5 Std.	56	44.3	55.7

+) Dieser Versuch wurde erst nach 14 Std. Stehen bei Raumtemperatur hydrolysiert.

Die Schwerlöslichkeit des p-Terphenyls in den gebräuchlichen Lösungsmitteln der IR-Spektroskopie verbot zwar eine Analyse des gesamten Reaktionsproduktes, ermöglichte aber eine quantitative Trennung durch Umlösen aus Methanol bzw. Cyclohexan aus der Extraktionshülse. Das beim Erkalten auskristallisierende p-Terphenyl wurde abgesaugt. Das leichter lösliche m-Terphenyl wurde aus den Mutterlaugen durch Destillation isoliert und in der IR-Analyse quantitativ bestimmt.

Der richtende Einfluss des Phenyls im 4-Phenyl-1.2-benz-in auf die Anlagerung des Phenyl-lithiums ist gering, wie die kleine Abweichung des Verhältnisses p- : m-Terphenyl vom statistischen Wert zeigt; die Richtwirkung der Methylgruppe liegt in der gleichen Grössenordnung (Lit. 20).

Das für die IR-Analyse als Testmaterial benötigte reine m-Terphenyl wurde durch Grignard-Reaktion von m-Diphenyl-magnesiumbromid mit Cyclohexanon und Dehydrierung der m-Cyclohexenyl-Verbindung mit Chloranil in sied. Xylol bereitet.

Tab. 8 Reaktionen von 9-Chlor-phenanthren mit lithiumorganischen Verbindungen in Äther bei 35°C

Versuch Nr.	mMol 9-Chlor-phenanthren mMol Li-R	mMol Amin	Reaktionszeit Std.	Aryl- bzw. Alkyl-phenanthren in %	Weitere Reaktionsprodukte
	R = Phenyl-				
63.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Phenyl-Li	-	1	13% 9-Phenyl-$^{+++)}$	85% 9-Cl-Phenanthren$^{+++)}$
64.	14.13 mMol 9-Chlor- 30 mMol Phenyl-Li	-	4	22% 9-Phenyl-	61% 9-Cl-Phenanthren
65.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Phenyl-Li	2.4 mMol Piperidin nach 0, 20 u. 40 Min.	1	58% 9-Phenyl-$^{+++)}$	30% 9-Cl-Phenanthren$^{+++)}$
66.	40 mMol 9-Chlor- 90 mMol Phenyl-Li	8 mMol Piperidin nach 0, 2, 5, 5Std.	9$^{+)}$	77% 9-Phenyl-	14% Phenanthren
	R = o-Tolyl-				
67.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol o-Tolyl-Li	-	1	14% 9-[o-Tolyl]-$^{+++)}$	79% 9-Cl-Phenanthren$^{+++)}$
68.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol o-Tolyl-Li	2.4 mMol Piperidin nach 0, 20 u. 40 Min.	1	60% 9-[o-Tolyl]-$^{+++)}$	33% 9-Cl-Phenanthren$^{+++)}$
69.	40 mMol 9-Chlor- 100 mMol o-Tolyl-Li	8 mMol Piperidin nach 0, 2.5 u. 5 Std.	9$^{+)}$	70% 9-[o-Tolyl]-	8% Phenanthren
	R = Mesityl-				
70.	30.6 mMol 9-Chlor- 150 mMol Mesityl-Li	-	40$^{++)}$	9% Mesityl-	41% 9-Chlor-phenanthren
71.	40 mMol 9-Chlor- 150 mMol Mesityl-Li	20 mMol Piperidin in 30 Std.	40$^{++)}$	36% Mesityl-	15% 9-Cl-Phenanthren
	R = n-Butyl-	Reaktionstemp. -33 bis +18°			
72.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Butyl-Li	-	8$^{+)}$	57% Butyl-$^{+++)}$	14% Phenanthren$^{+++)}$
73.	40 mMol 9-Chlor- 90 mMol Butyl-Li	8 mMol Piperidin nach 0, 2.5 u. 5 Std.	9$^{+)}$	45% Butyl-$^{+++)}$	21% Phenanthren$^{+++)}$

+) Diese Versuche blieben nach der angegebenen Reaktionszeit noch 14 Std. bei Zimmertemperatur stehen.

++) Die Hydrolyse erfolgte erst nach 80stündigem Stehen bei 18°C.

+++) Diese Ausbeuten errechnen sich auf Grund der IR-Analyse.

VI. Nucleophile Substitutionsreaktionen über das 9.10-Phenanthrin

1.) Umsetzungen von Lithiumamiden mit 9-Halogen-phenanthrenen

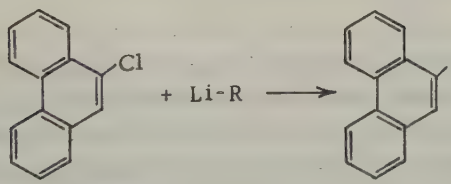
Die Aminierung der 9-Halogen-phenanthrene mit Lithiumamiden wurde, wie auf S. 15 für die Halogen-naphthaline beschrieben, ausgeführt. Das 9-N-Piperidino-phenanthren wurde zu 87% d.Th. erhalten und stimmte in den Schmelzpunkten von Base und Pikrat mit den Literaturangaben (26) überein. Aus 9-Brom-phenanthren und Lithium-diisopropylamid gewann ich das N,N-Diisopropyl-phenanthrylamin-(9) in 32proz. Ausbeute; es wurde durch N- und C,H-Analyse charakterisiert. Auch N,N-Dicyclohexyl-phenanthrylamin-(9) liess sich zu 76% d.Th. darstellen; N- und C.H-Analyse stimmten mit den errechneten Werten überein.

Als weiterer Konstitutionsbeweis für die beiden letztgenannten tert. Amine wurde der Vergleich der UV-Spektren mit dem 9-N-Piperidino-phenanthren vorgenommen (Tafel 1) [+].

Wie das Benz-in, so konnte auch das 9.10-Phenanthrin aus 9-Chlor-phenanthren mit Brom-magnesium-piperidid nicht freigesetzt werden.

2.) Die Arylierung und Alkylierung von 9-Chlor-phenanthren

Die Umsetzungen von 9-Chlor-phenanthren mit lithiumorganischen Verbindungen folgen dem allgemeinen Formelschema

13) 

R = Phenyl-
o-Tolyl-
Mesityl- und
n-Butyl-.

Auch hier konnte ein Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen, aromatischen Substitution bewiesen werden.

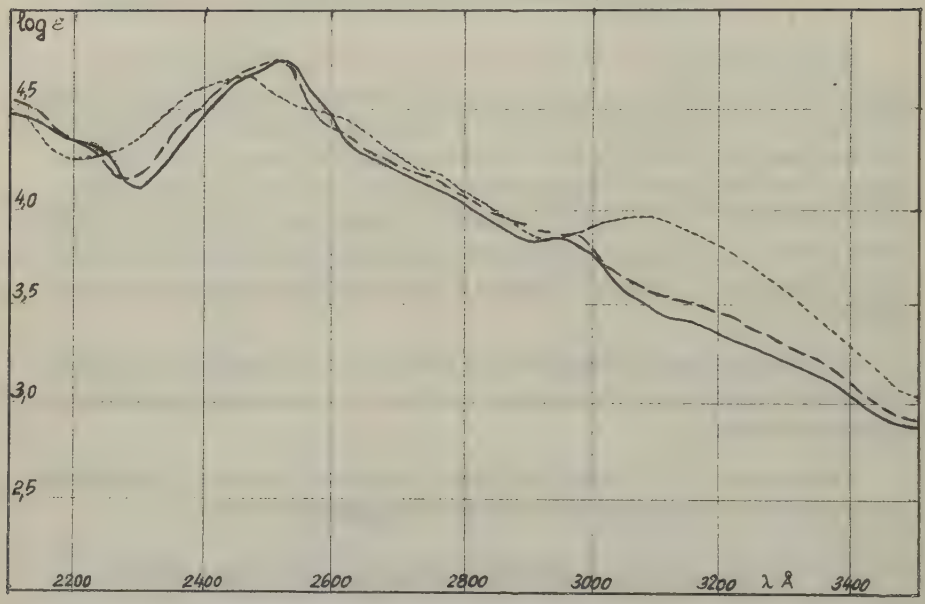
a) Phenylierungsreaktionen von 9-Chlor-phenanthren.

9-Chlor-phenanthren ergab mit Phenyl-lithium in recht glatter, wenngleich langsamer Umsetzung das 9-Phenyl-phenanthren. Besonders nach kurzen Reaktionszeiten war der Erfolg der Piperidin-Katalyse evident. Ohne und mit 15 Mol-%

[+] Die Spektren wurden am Zeiss Spektralphotometer PMQ II aufgenommen (Lösungsmittel Äthanol).

Tafel 1

UV-Spektren der 9-N-Phenanthryl-amine



9-N-Piperidino-phenanthren
N,N-Diisopropyl-phenanthrylamin-(9)
N,N-Dicyclohexyl-phenanthrylamin-(9)

Piperidin gelangte man nach 60 Min. in siedendem Äther zu 13 bzw. 58% d.Th. 9-Phenyl-phenanthren. Diese eindrucksvolle Katalyse beweist den Eliminierungsweg der nucleophilen Substitution. Die Symmetrie des 9.10-Phenanthrins führt zu einheitlichen Additionsprodukten. Erst Radiokohlenstoff-Markierung oder Substitution eines der flankierenden Benzolkerne sollten die typischen Umlagerungen an den Tag bringen. Man kann jedoch hier auf diesen Nachweis verzichten: Das der katalytischen Arylierung zugrunde liegende Konkurrenzphänomen lässt am Auftreten des 9.10-Phenanthrins als Zwischenstufe keinen Zweifel.

b) Reaktionen von 9-Chlor-phenanthren mit o-Tolyl-lithium.

Vergleichende Tolylierungsversuche beim 9-Chlor-phenanthren mit und ohne Amin-Katalyse zeigten wiederum eine 4fache Steigerung der Ausbeute an 9-[o-Tolyl]-phenanthren nach 1stündiger Reaktionszeit. Die innerhalb der Fehlergrenze der Aufarbeitung und der IR-Analyse übereinstimmenden Prozentausbeuten an 9-Phenyl- und 9-[o-Tolyl]-phenanthren lassen den Schluss zu, dass

die Methyl-Gruppe des Tolyl-lithiums praktisch keinen sterischen Effekt bei der Freisetzungs- und Additions-Reaktion des 9.10-Phenanthrins ausübt.

c) Die Mesitylierung von 9-Chlor-phenanthren.

Der heterogene Ablauf der Umsetzung mit Mesityl-lithium zwang zu langen Reaktionszeiten (vgl. S. 12). Immerhin ermöglichte auch hier die Piperidin-Katalyse, die Ausbeute an 9-Mesityl-phenanthren nach 40stündiger Umsatzzeit von 9 auf 36% d.Th. zu erhöhen.

d) Reaktionen mit n-Butyl-lithium.

Während es nicht gelang, 9-[n-Butyl]-phenanthren nach den Angaben von H.F. MILLER u. G.B. BACHMANN (Lit. 27) aus 9-Phenanthryl-magnesiumbromid und n-Butylbromid darzustellen, konnte diese Phenanthrenverbindung aus 9-Chlor-phenanthren und n-Butyl-lithium in 57proz. Ausbeute erhalten werden. Als Reduktionsprodukt wurden 14% Phenanthren bestimmt.
Ein unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführter Parallelversuch, dem noch dreimal 9 Mol-% Piperidin im Abstand von etwa 2 Std. zugesetzt wurden, erbrachte neben 21% Phenanthren nurmehr 45% 9-Butyl-phenanthren. Die Reaktion des n-Butyl-lithiums mit dem Chloraromaten ist möglicherweise genügend rasch und bedarf keiner Amin-Katalyse. Bindend ist dieser Schluss allerdings nicht, da in beiden Fällen die Reaktion völlig abgelaufen war; Ausgangsmaterial war nicht länger nachweisbar.

Neben der Isolierung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kristallisation wurde eine quantitative Bestimmung mit Hilfe der IR-Analyse vorgenommen.

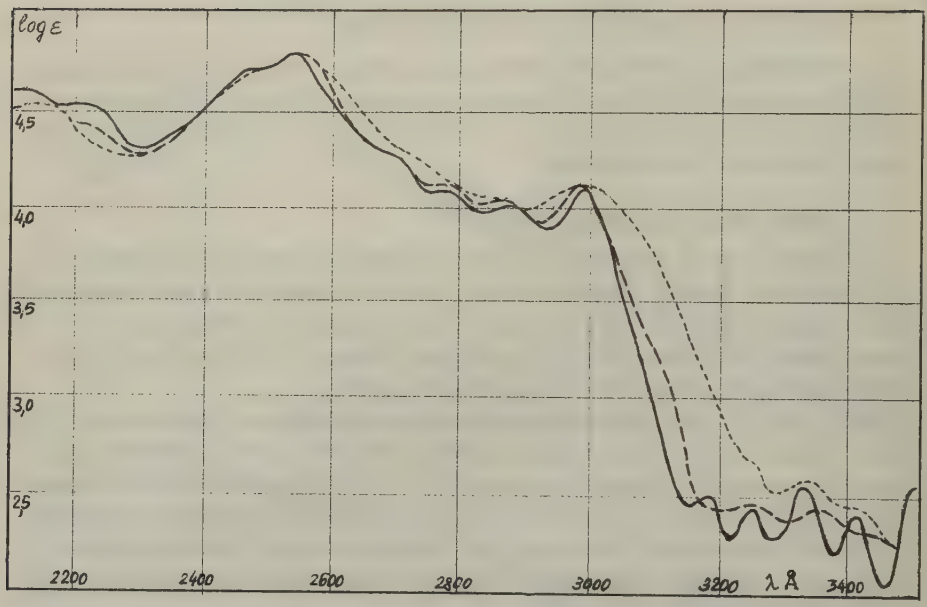
Die Eigenschaften des 9-Phenyl- und 9-[n-Butyl]-phenanthrens stimmten mit den Literaturangaben überein. Die Konstitution der noch nicht bekannten 9-[o-Tolyl]- und 9-Mesityl-phenanthrene konnte durch C,H-Analyse und Vergleich der UV-Absorptionsspektren gesichert werden (Tafel 2 und 3).

Die Absorption des 9-Äthyl- und 9-Phenyl-phenanthrens (Lit. 29, 28) wurde der Literatur entnommen.

VII. Zur Frage der Existenz eines 9.10-Anthracins

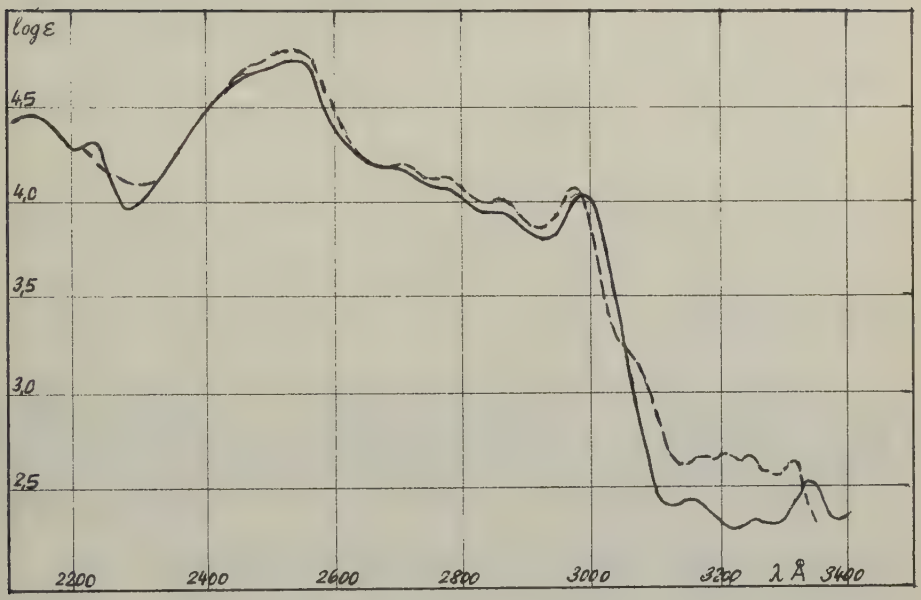
A. RICHARDSON u. K.R. BROWER diskutierten erstmals im Jahre 1956 ein 9.10-Anthracin oder p-Arin (Lit. 30). Die Aktivierungsenergie der Reaktionen von Halogenaromaten mit Piperidin bei hoher Temperatur betrug durchschnittlich 25 kcal/Mol. Nur beim 9-Chlor- und 9-Brom-anthracen trat eine Senkung um 5-9 kcal/Mol auf. Doch dürfte für diese Verkleinerung von E_A kein p-Arin-Mechanismus (vgl. Gleichung 15), sondern eine Mesomeriestabilisierung des Übergangszustandes bei der additiven, nucleophilen Substitution verantwortlich sein (vgl. Gleichung 14).

Tafel 2 UV-Spektren der 9-Aryl-phenanthrene



9-Phenyl-phenanthren (Lit. 28)
9-o-Tolyl-phenanthren
9-Mesityl-phenanthren

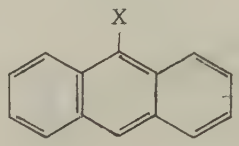
Tafel 3 UV-Spektren der 9-Alkyl-phenanthrene



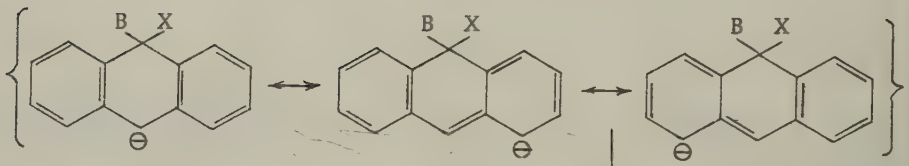
– – – – 9-Äthyl-phenanthren (Lit. 29)
——— 9-Butyl-phenanthren

Für die Reaktion von 9-Chlor- und 9-Brom-anthracen mit lithiumorganischen Verbindungen standen zwei Reaktionsmechanismen zur Diskussion:

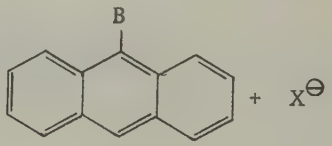
α) Die nucleophile Substitution mit additivem Chemismus:
Der Primärschritt wäre die Anlagerung des nucleophilen Agens, also des Phenyl- oder Piperidid-Anions an den Kern:



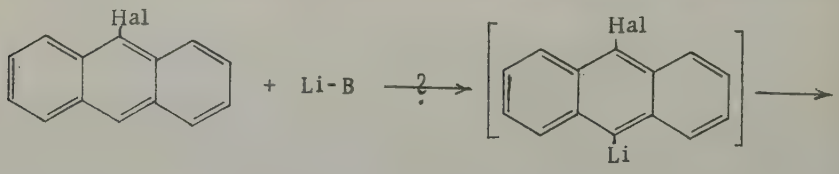
14)



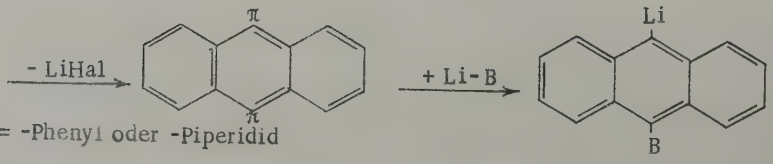
X = -Cl, -Br
B = -Phenyl$^{\ominus}$, -Piperidid$^{\ominus}$



β) Arin-Mechanismus:
9-Chlor- oder 9-Brom-anthracen reagieren mit Phenyl-lithium oder Lithium-piperidid, eventuell über die Stufe eines primären Metallierungsproduktes, unter Ausbildung des 9.10-Anthracins, das dann das lithiumorganische Reagens addiert:



15)



B = -Phenyl oder -Piperidid

Ein Kriterium für den Reaktionsmechanismus sollte wiederum wie im Falle des 9-Chlor-phenanthrens die Amin-Katalyse bilden. Ein positiver Effekt würde eine Zwischenstufe mit Auswahlvermögen gegenüber den anwesenden Basen beweisen, also das Auftreten eines Anthracins sichern.

Wie ein Vorversuch ergab, setzt sich 9-Brom-anthracen mit Lithium-piperidid und Piperidin in siedendem Äther in rascher Reaktion zu 9-N-Piperidino-anthracen um. Die RG-Konstante liegt in der gleichen Grössenordnung wie die des 9-Brom-phenanthrens (Unveröffentl. Versuche von Herrn W. Mack). Auf Grund der Schwerlöslichkeit des 9-Piperidino-anthracen-chlorhydrats und der schnellen Autoxydation zu Anthrachinon konnte keine genaue quantitative Bestimmung vorgenommen werden, doch dürfte die Ausbeute mehr als 67% d.Th. betragen. Eine kleine, umkristallisierte Probe des Reaktionsproduktes zeigte den in der Literatur für 9-Piperidino-anthracen angegebenen Schmelzpunkt von 147°.

Bei der katalytischen Phenylierung von 9-Chlor-anthracen mit 3mal 9 Mol-% Piperidin nach der Standardmethode (vgl. S. 18) konnten bei der präparativen Aufarbeitung neben 27% d.Th. Anthracen 33% d.Th. 9-Phenyl-anthracen erhalten werden, das durch Schmelzpunktsvergleich und Infrarot-Spektrum identifiziert wurde.

Vergleichende Phenylierungsversuche von 9-Chlor-anthracen mit Phenyllithium mit und ohne Piperidin-Katalyse sollten nun einen Einblick in den Chemismus dieser Reaktion gewähren. Für eine genaue Bestimmung des im Reaktionsprodukt nur in kleinen Konzentrationen auftretenden 9-Phenyl-anthracens blieb nur der Weg einer quantitativen Infrarot-Analyse offen. Zur Messung konnte allein die bei 14.29 μ liegende Bande herangezogen werden, während eine durch Chloranthracen wenig gestörte Bande bei 13.27 μ eine Kontrolle über den Gehalt an 9-Phenyl-anthracen gewähren sollte. Die Spektren der durch Destillation und Chromatographie an einer Aluminiumoxyd-Säule gereinigten Reaktionsprodukte wiesen jedoch, verglichen mit den Spektren von Eicheinwaagen ähnlicher Konzentrationen, eine erhebliche Diskrepanz im Verhältnis der Extinktionen beider Banden auf.
Eine noch unbekannte dritte Komponente täuschte durch grössere Absorption bei 14.29 μ einen nicht berechenbaren Mehrgehalt an Phenylierungsprodukt vor.

Die in Tabelle 9 angeführten, durch IR-Analyse bestimmten Prozentausbeuten an 9-Phenyl-anthracen sind also mit einem zu grossen Fehler belastet, um eine Entscheidung über die Mechanismen der nucleophilen Substitution darauf aufzubauen.

Tab. 9 Reaktionen von 9-Chlor-anthracen mit Phenyl-lithium in Äther bei 35°

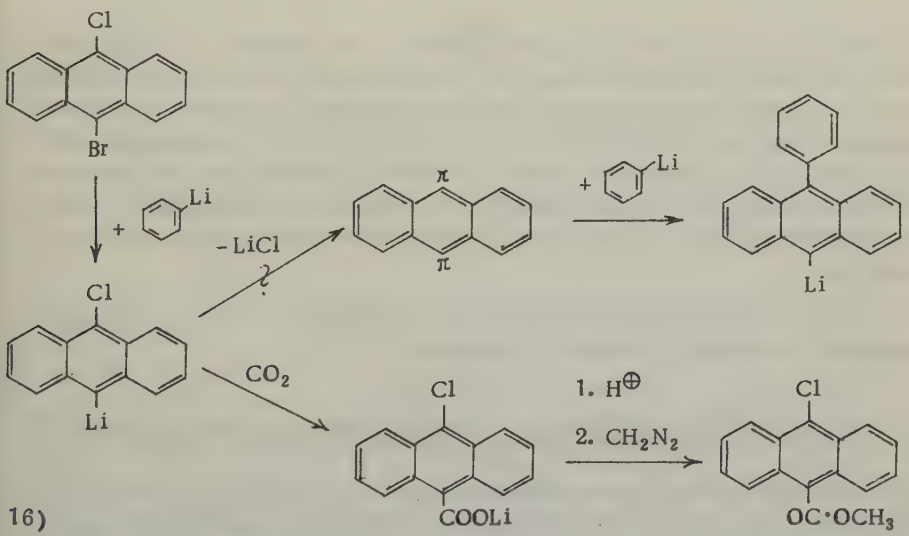
Versuch Nr.	mMol 9-Chlor-anthr. mMol Phenyl-Li	mMol Amin	Reaktions-zeit Std.	Phenyl-anthr. % d.Th. Ausbeute	Chlor-anthr. % d.Th. Ausbeute zurück
75.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Phenyl-Li	-	1	9	90
76.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Phenyl-Li	-	3	20	66
77.	40 mMol 9-Chlor- 90 mMol Phenyl-Li	-	4	22	57
78.	40 mMol 9-Chlor- 90 mMol Phenyl-Li	-	26 +)	43	15
79.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Phenyl-Li	2.4 mMol Piperidin nach 0, 20 u. 40 Min.	1	12	81
80.	20 mMol 9-Chlor- 50 mMol Phenyl-Li	2.4 mMol Piperidin nach 0, 45 u. 90 Min.	3	34	40
81.	40 mMol 9-Chlor- 90 mMol Phenyl-Li	8 mMol Piperidin nach 0, 2.5 u. 5 Std.	9 ++)	37	-

+) Dieser Versuch blieb noch weitere 28 Std. bei Raumtemperatur stehen.

++) Die Hydrolyse erfolgte erst nach weiteren 14 Std. bei 18°.

Reaktionen von 9-Chlor-10-brom-anthracen mit Phenyl-lithium.

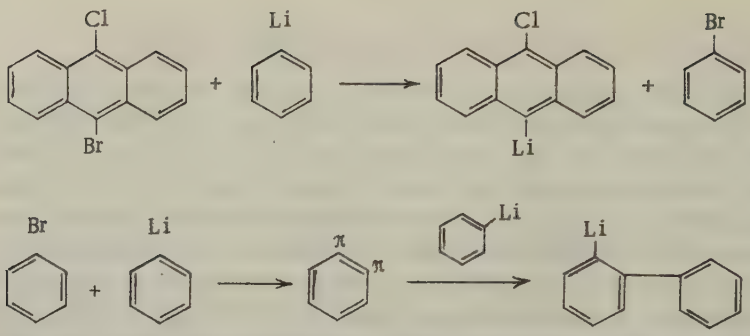
Auf der Suche nach dem hypothetischen p-Arin des Anthracens untersuchten wir auch die Reaktion des 9-Chlor-10-brom-anthracens mit Phenyl-lithium. B.M. MIKHAILOW u. V.P. BRONOVITZKAYA (Lit. 31) fanden 1952, dass sich 9-Chlor-10-brom-anthracen mit Phenyl-lithium in einer einfachen Halogen-Metall-Austauschreaktion zum 9-Chlor-10-lithium-anthracen umsetzt. Diese lithiumorganische Verbindung, die zur Ausbildung des p-Arins prädestiniert scheint, ist aber nach Angaben der Autoren selbst bei längerem Kochen in Äther völlig stabil. Beim Carboxylieren mit festem CO_2 erhält man in 75proz. Ausbeute die 9-Chlor-anthracencarbonsäure-(10); eigene Versuche ergaben die Säure, die als Methyl-ester charakterisiert wurde, in einer Ausbeute von 55% d.Th.



16)

Kocht man eine Lösung von 10 mMol 9-Chlor-10-brom-anthracen und 50 mMol Phenyl-lithium in Tetrahydrofuran 20 Std. unter Rückfluss, so liess sich nach Carboxylierung mit festem CO_2 keine Säure mehr isolieren; im Neutralanteil fanden sich nur Spuren von 9-Phenyl-anthracen und Anthracen neben grösseren Mengen an unlöslichem und nicht flüchtigem schwarzen Teer. Grössere Mengen an Diphenyl liessen auf eine Nebenreaktion schliessen:

17)



Auch in siedendem Äther konnten nach einer Reaktionszeit von 36 Stunden nur 10% 9-Phenyl-anthracen erhalten werden.

Schliesst man nun einen Arin-Mechanismus bei der Reaktion von 9-Chlor-10-brom-anthracen mit Phenyl-lithium aus, so lässt sich das Auftreten von 9-Phenyl-anthracen dadurch erklären, dass das 9-Chlor-10-lithium-anthracen eine Ätherspaltung auslöst und das entstehende 9-Chlor-anthracen mit Phenyl-lithium in einer nucleophilen Substitution nach dem Additions-Mechanismus das 9-Phenyl-anthracen bildet. Ähnliche Reaktionen von lithiumorganischen Anthracen-Verbindungen mit dem Lösungsmittel wurden bereits von E. MÜLLER (Lit. 32) beschrieben.

Wenn es also überhaupt zur Bildung des 9.10-Anthracins kommt, so wäre das vielleicht bei höherer Temperatur zu erwarten.

VIII. Nucleophile Substitution von 4-Chlor-pyridin mit Lithium-piperidid

Nucleophile Substitutionsreaktionen über Arine mit heterocyclischem Kern sind bis heute nur beim Cumaron bekannt. R. STOERMER u. B. KAHLERT (Lit. 33) erhielten beim Umsatz von 2-Brom-cumaron mit alkoholischem Kali bei 200° ein Gemisch von 2- und 3-Äthoxy-cumaron und deuteten den Reaktionsablauf mit einer primären Bromwasserstoff-Abspaltung.

Bei der Reaktion von 4-Chlor-pyridin mit Lithium-piperidid und Piperidin in siedendem Äther konnte ein Piperidino-pyridin in 88proz. Ausbeute gefasst werden. Das Reaktionsprodukt zeigte nur die Banden des 4-Piperidino-pyridins, das aus 4-Chlor-pyridin und Piperidin bei 200° dargestellt werden konnte.

Damit war der additive Mechanismus dieser nucleophilen Substitution bewiesen. Dieser Befund war nicht überraschend, gleichen doch die Reaktionen der 2- und 4-Halo-pyridine weitgehend denen der o- und p-Nitro-halogenbenzole, die eine additive nucleophile Substitution begünstigen (Lit. 34). Allenfalls bietet sich beim 3-Halogen-pyridin die Aussicht auf eine Substitution mit primärer Eliminierung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Experimenteller Teil

A. Arbeitsmethode und Darstellung einiger Ausgangsmaterialien

1) Sämtliche Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden wurden unter Stickstoff und strengstem Ausschluss von Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlendioxyd vorgenommen. Zu diesem Zwecke erfuhr der zur Verfügung stehende Lampenstickstoff eine zusätzliche Reinigungsoperation:

Der Stickstoff perlt zunächst durch zwei gegeneinander geschaltete Blasenzähler, gefüllt mit Paraffinöl und strömt dann durch einen auf 180-200° geheizten Kupferturm. Die Füllung besteht aus einem auf Kieselgur niedergeschlagenen Kupferkontakt, hergestellt nach H. LUX, Experimentierkunst S. 61. Hier werden dem Reinstickstoff letzte Reste an Sauerstoff praktisch vollständig entzogen. Durch ein in den Nebenschluss gelegtes Manometer, das durch eine Quecksilber- und Paraffin-Schicht gegen Feuchtigkeit geschützt ist, lassen sich die Druckverhältnisse im Reaktionskolben genau verfolgen. Vom Kupferturm aus passiert der Stickstoff zwei mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd/Glaswolle gefüllte Trockentürme und kann dann an mehreren Zapfstellen abgenommen werden.

Der Reaktionskolben kann durch eine Zweigleitung über einen mit Calciumchlorid und Natronkalk gefüllten Trockenturm mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert werden. Vor Beginn jeder Umsetzung wird der Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter, nach dem Ausflämmen evakuiert, worauf man nach dem Abkühlen gereinigten Stickstoff einströmen lässt.

2) Der für die Reaktionen verwendete Äther wurde zunächst über $CaCl_2$ vorgetrocknet und nach mehrmaligem Einpressen von feinstem Natriumdraht von demselben abdestilliert. Das Trocknen der flüssigen Chlor-kohlenwasserstoffe erfolgte mit Phosphorpentoxyd; nach dem Abdekantieren wurden sie innerhalb der in der Literatur angegebenen Siedegrenzen fraktioniert. Die Basen Piperidin, Diäthylamin und Pyrrolidin konnten durch Schütteln mit KOH und Rückflusskochen über Lithiumhydrid vom Wasser befreit werden. Danach schloss sich die fraktionierte Destillation bei Normaldruck an. Die Reinigung der festen Ausgangsmaterialien erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel. Unmittelbar vor ihrer Verwendung wurden sie einen Tag über P_2O_5 im Vakuum nochmals getrocknet.

3) Phenyl-lithium (Lit. 35)

4) n-Butyl-lithium (Lit. 36)

5) Die Darstellung des o-Tolyl-lithiums (Lit. 37) erfolgte in analoger Weise wie die des Phenyl-lithiums. Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn man

das Lithium in Form feinster Schnitzel vorlegte und die Reaktionszeit auf etwa 2 Std. verdoppelte.

6) Mesityl-lithium:

a. Herstellung der Lithiumsuspension: (Lit. 38, 19).

300 mMol Lithium wurden in 30-40 ccm etwa 250° heissem Paraffinöl geschmolzen und mit dem Ultraturrax (Fa. Janke u. Kunkel) feinst zermahlen. Nach dem Abkühlen und Verrühren mit etwa 60 ccm Äther sammelte sich die Lithiumsuspension innerhalb 30 Min. an der Oberfläche. Die Äther-Paraffin-Lösung wurde mit Stickstoff durch ein bis zum Boden des Glases reichendes Glasrohr abgedrückt und das Lithium auf dieselbe Weise mehrmals mit reinem Äther bis zur völligen Farblosigkeit des Lösungsmittels gewaschen. Die so erhaltene Lithiumsuspension zeigte eine Teilchengrösse von etwa 0.1 mm.

b) In die Suspension von 300 mMol Lithium (2.1 g) in 100 ccm Äther liess man 150 mMol Brom-mesitylen (29.9 g) in 80 ccm Äther so rasch zutropfen, dass steter Rückfluss anhielt (etwa 30 Min.). Nach kurzer Zeit kam es zur Abscheidung des in Äther schwer löslichen, farblosen Mesityl-lithiums. Nach weiteren 4 Std. Kochen unter Rückfluss war das Lithium weitgehend umgesetzt. Die Reaktionen mit den Halogenaromaten erfolgten erst nach dem Stehen des metallorganischen Reagens über Nacht.

Die überstehende, gesättigte ätherische Mesityl-lithium-Lösung wurde nach der Hydrolyse mit Wasser gegen 0.1n HCl titriert und 0.05molar befunden.

7) Darstellung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (Lit. 39).

a) Apparatur: Bei den Versuchen über die katalytische Phenylierung mit Kaliumamid in flüssigem NH_3 diente das über Kaliumhydroxyd getrocknete Ammoniak selbst als Schutzgas. Das Reaktionsgefäss bestand aus einem 500 ccm Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Einfüllstutzen ausgerüstet war. Vom Gasableitungsrohr strömte das Ammoniak über zwei KOH-Trockentürme durch zwei mit Paraffinöl gefüllte, gegeneinander geschaltete Blasenzähler.

b) Nach dem Ausflämmen des Reaktionsgefässes im Vakuum zur Beseitigung letzter Spuren von Wasser werden unter Kühlung mit einem Kohlensäure/Aceton-Bad bei -55° bis -60° etwa 300 ccm Ammoniak einkondensiert. Nachdem sich das Lösungsmittel auf -33° erwärmt hat, beginnt man zu rühren und bringt etwa 200 mg hochgeglühtes Eisen-III-oxyd als Katalysator ein. Bei der Zugabe von 6 g (150 mMol) von Krusten befreiten Kaliums in Form erbsengrosser Stücke wartet man jeweils, bis die blaue Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen und die Wasserstoff-Entwicklung nachgelassen hat. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die hellgraue bis gelbe Lösung noch 20 Min. gerührt.

B. Katalytische Arylierungen in der Benzol-Reihe

a) Katalytische Phenylierung

Da bei den katalytischen Phenylierungen und Umsetzungen mit Lithiumamiden eine quantitative Trennung von Neutralkörper und Basenanteilen erforderlich war, sei die allgemein angewendete Aufarbeitungsmethode den Versuchen vorangestellt:

Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt zunächst vorsichtig mit etwa 50 ccm Wasser hydrolysiert. Anschliessend gab man soviel 5n Salzsäure zu, dass die Lösungen eine deutlich saure Reaktion gegenüber Lackmus zeigten. Nach Trennung der Schichten wurde die saure, wässrige Lösung, die nun alles Amin in Form der Chlorhydrate enthielt, 5 bis 6mal mit je 60 ccm Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen nacheinander mit wenig 2n Salzsäure (die man der sauren Lösung zufügte), verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte mit Calciumchlorid.

Aus der sauren, wässrigen Lösung schied man das Amin durch Zugabe von starker Natronlauge ab. Durch 5- bis 6maliges Ausschütteln mit je 60 ccm Äther konnte eine quantitative Abtrennung der Basen erreicht werden. Nach zweimaligem Waschen mit destilliertem Wasser wurden die vereinigten Ätherlösungen über Kaliumcarbonat getrocknet.

Das Lösungsmittel destillierte man über eine kleine Füllkörperkolonne möglichst vollständig ab; letzte Reste an Äther konnten im Wasserstrahlvakuum bei 50-100^0, je nach Siedetemperatur des Reaktionsproduktes, entfernt werden.

V.Nr. 6. Katalytische Phenylierung von Chlorbenzol mit Diäthylamin.

Im ausgeflämmten Reaktionsgefäss wurden 9.00 g Chlorbenzol in 100 ccm Äther und 107.0 ccm einer 1.12molaren Phenyl-lithium-Lösung (120 mMol) vorgelegt. In das siedende Reaktionsgemisch liess man unter Rühren innerhalb von 3 Std. 8.24 ccm Diäthylamin (80 mMol) in 60 ccm Äther zutropfen und noch weitere 7 Std. unter Rückfluss kochen, wobei die Lösung eine himbeerrote Farbe annahm. Nach 14stündigem Stehen bei 20^0 lieferte die Aufarbeitung im Neutralanteil 1.56 g Diphenyl (12% d.Th., bezogen auf Chlorbenzol). Schmp. 66-68^0. Der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe zeigte keine Depression.

Im Basenanteil erhielt ich durch Destillation bei 84-87^0/12 Torr 1.95 g eines hellgelben Öles. Unter der Annahme, dass es sich um reines N-Diäthyl-anilin handelte (Sdp. 89^0/12 Torr), betrug die Ausbeute 16% d.Th.

V.Nr. 7. Katalytische Phenylierung von Brombenzol mit Diäthylamin.

In eine siedende Lösung von 12.56 g Brombenzol (80 mMol) in 100 ccm Äther

und 107.0 ccm einer 1.12molaren Phenyl-lithium-Lösung (120 mMol) wurden innerhalb 3 Std. 8.24 ccm Diäthylamin (80 mMol) in 60 ccm Äther zugetropft. Im Laufe weiterer 7 Std. Rückflusskochen nahm das Reaktionsgemisch eine dunkelviolette Farbe an. Nach 13stündigem Stehen bei Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse mit Wasser und Salzsäure.
Nach der Aufarbeitung resultierten im Neutralanteil neben 1.07 g nicht umgesetztem Brombenzol 2.04 g = 13% d.Th. Diphenyl (bezogen auf Brombenzol) vom Siedepunkt 140°/12 Torr und einem Schmp. von 67-68°. Der Basenanteil lieferte nach Destillation wiederum 1.50 g N-Diäthyl-anilin = 13% d.Th. (bezogen auf eingesetztes Brombenzol) Sdp. 82-84°/12 Torr.

Quantitative und qualitative Analyse der Basen aus Versuch 6 und 7.

Je 100 mg des Amins wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm gesättigter, ätherischen Pikrinsäure-Lösung kurz erwärmt. Nach zweitägigem Stehen kristallisierten goldgelbe Nadeln vom Schmp. 138.5°, die mit dem N-Diäthyl-anilin-pikrat – Schmp. 139° (Lit. 40) – keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Ausbeute an Pikrat: Aus der Base von Versuch 6 107.5 mg
Aus der Base von Versuch 7 117.0 mg

Wie Vorversuche ergaben, kann Diäthyl-anilin aus ätherischer Lösung als Pikrat in einer Ausbeute von 82% d.Th. gefällt werden. Daraus errechnete sich die Zusammensetzung der Basen aus Versuch 6 und 7: Das „N-Diäthyl-anilin" enthielt in Übereinstimmung mit der quantitativen IR-Analyse etwa 40% eines unbekannten Amins.
Versuche zur Erfassung eines Tosylamids oder eines Nitrosamins aus den Basen schlugen fehl.

b) Reaktionen mit o-Tolyl-lithium

Darstellung von o-Methyl-diphenyl:

Zu 110 mMol o-Tolyl-lithium in 150 ccm Äther gab man unter Eiskühlung und Rühren langsam eine Lösung von 100 mMol Cyclohexanon (9.81 g) in 50 ccm Äther. Der sich ausscheidende farblose Niederschlag löste sich wieder im Laufe weiterer 5 Std. Rückflusskochen. Nach dem Stehen über Nacht hydrolysierte man durch Zugabe von 60 ccm 2n H_2SO_4 und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 20.35 g des rohen 1-[o-Tolyl]-cyclohexanol-(1) mit 30 g Oxalsäure 1 Std. auf etwa 110° erhitzt. Nach dem Weglösen der Oxalsäure mit verdünnter Natronlauge nahm man das o-Tolyl-cyclohexen wieder in Äther auf und destillierte im Vakuum: Sdp. 114-115°/10 Torr. Ausbeute: 87%.

Dehydrierung zum o-Methyl-diphenyl (Lit. 41):

14.74 g o-Tolyl-cyclohexen wurden mit 44.3 g Chloranil in 141 ccm Xylol 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom ausgeschiedenen Tetrachlor-hydrochinon ab, verdünnte das Filtrat mit der gleichen Menge Äther und zog mehrmals mit verd. Natronlauge aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne erhielt ich 8.58 g o-Methyl-diphenyl (51% d.Th.) vom Sdp. 114-118°/10 Torr. Durch fraktionierte Destillation wurde das reine Diphenylderivat mit Sdp. 116°/10 Torr erhalten. (Lit. 42: Sdp. 130-136°/27 Torr); $n_D^{23,5}$ = 1.5825.

V.Nr. 8. Tolylierung von Chlorbenzol.

5.63 g Chlorbenzol (50 mMol) in 100 ccm Äther und 109.0 ccm ätherischer o-Tolyl-lithium-Lösung (110 mMol) wurden genau 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung auf Neutralprodukt lieferte neben 6.42 g nicht umgesetztem Chlorbenzol und Toluol vom Sdp. 109-130°, 0.79 g verunreinigtes o-Methyl-diphenyl vom Sdp. 114-120°/10 Torr. Die Ausbeute an reinem Tolylierungsprodukt betrug laut IR-Analyse 0.58 g = 7% d.Th.

V.Nr. 9. Katalytische Tolylierung von Chlorbenzol.

5.63 g Chlorbenzol (50 mMol) in 100 ccm Äther wurden mit 109.0 ccm ätherischer, 110 mMol enthaltender o-Tolyl-lithium-Lösung und 0.49 ccm Piperidin (5 mMol) unter Rückfluss gekocht. Nach 45 und 90 Min. wurden erneut je 5 mMol Piperidin zugesetzt und nach genau 2 Std. Gesamtreaktionszeit hydrolysiert.
Im Neutralanteil konnten nach Abdestillieren von 7.66 g Chlorbenzol und Toluol, 2.18 g rohes Tolylierungsprodukt gefasst werden, das gemäss der IR-Messung 1.95 g reines o-Methyl-diphenyl = 23% d.Th. enthielt. Aus der Rohbase war es möglich, 180 mg N-Phenyl-piperidin (2% d.Th.) durch Destillation bei 118°/10 Torr zu isolieren. Pikrat-Schmp. 146-148° (Lit. 43: 148°).

V.Nr. 10. Katalytische Tolylierung von Chlorbenzol (Standardmethode).

5.63 g Chlorbenzol (50 mMol), gelöst in 100 ccm Äther wurden mit 137.0 ccm einer 0.81molaren o-Tolyl-lithium-Lösung (110 mMol) und 0.99 ccm Piperidin (10 mMol) versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung $2^1/_2$ Std. bei Siedetemperatur gehalten worden war, wurden erneut 10 mMol Piperidin zugesetzt, desgleichen nach 5stündigem Rückflusskochen. Unter langsamer Farbvertiefung erfolgte nach 3 Std. eine Abscheidung von Lithiumhalogenid. Die Hydrolyse nahm man nach insgesamt 8 Std. Rückflusskochen und 14stündigem Stehen bei 20° vor.

11.35 g des rohen Neutralproduktes wurden zunächst zur Entfernung aller Verunreinigungen bis auf 200° erhitzt (Ölbadtemperatur). Das o-Methyl-diphenyl

konnte in einer Ausbeute von 3.63 g = 43% d.Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 116-119°/10 Torr erhalten werden.

Aus dem Basenanteil wurden destillativ 1.92 g N-Phenyl-piperidin = 24% d.Th. vom Sdp. 118-118.5°/10 Torr isoliert.

V.Nr. 11. Katalytische Tolylierung von Chlorbenzol (Aufzehrmethode).

In eine Lösung von 6.75 g Chlorbenzol (60 mMol) in 100 ccm Äther, 140 ccm einer 1.00molaren o-Tolyl-lithium-Lösung (140 mMol) und 0.99 ccm Piperidin (10 mMol) wurden in der Siedehitze im Zeitraum von 5 Std. weitere 1.98 ccm Piperidin (20 mMol), gelöst in 50 ccm Äther, zugetropft. Nach 4 Std. Rückflusskochen und 14 Std. Stehen bei 20° hydrolysierte man mit Wasser und 5n HCl.
Die Aufarbeitung lieferte im Neutralanteil 5.17 g o-Methyl-diphenyl = 51% d.Th., das zwischen 114-118°/10 Torr destillierte.
Die Aufarbeitung ergab aus dem Basenprodukt 1.11 g N-Phenyl-piperidin = 12% d.Th.

Zur IR-Analyse: Die Messungen wurden in 4 bis 5proz. Cyclohexanlösung bei einem Plattenabstand von 0.1 mm in der Fixküvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Leitz-IR-Spektrophotometers vorgenommen. Die Messbande des o-Methyl-diphenyls lag bei 14.30 μ.

c) Umsetzungen mit Mesityl-lithium

V.Nr. 12. Katalytische Mesitylierung von Chlorbenzol.

In das siedende Reaktionsgemisch von 290 mMol Mesityl-lithium, suspendiert in 250 ccm Äther, 13.50 g Chlorbenzol (120 mMol) und 1.19 ccm Piperidin (12 mMol) liess man innerhalb 13 Std. eine Lösung von 24 mMol Piperidin in 100 ccm Äther zutropfen. Die Suspension wurde weitere 26 Std. unter Rückfluss gekocht und nach 72stündigem Stehen bei Raumtemperatur hydrolysiert. Beim Ansäuern trat eine beträchtliche Menge roter Harze auf.
Bei der fraktionierten Destillation erhielt ich aus dem Neutralanteil 27.13 g Mesitylen = 78% d.Th. (bezogen auf eingesetztes Mesityl-lithium) vom Siedepunkt 155-164°.
Der Destillationsrückstand wurde an einer kleinen Kolonne fraktioniert: Die Ausbeute an farblosem Mesityl-benzol betrug 4.14 g = 18% d.Th. (bezogen auf Chlorbenzol). Sdp. 135.5-136°/10 Torr; n_D^{20} = 1.5733.
Im Basenanteil resultierten nach der Aufarbeitung 2.69 g N-Phenyl-piperidin = 14% d.Th. (bezogen auf Chlorbenzol). Das in Alkohol hergestellte Pikrat schmolz bei 145-147°.

(A 4) 4.633 mg Substanz, 15.48 mg CO_2, 3.30 mg H_2O,
(A 4) 4.505 mg Substanz, 15.04 mg CO_2, 3.25 mg H_2O,

$C_{15}H_{16}$ (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22
Gef. C 91.18, 91.11 H 7.97, 8.07

V.Nr. 13. Umsetzung von Fluorbenzol mit Lithium und Brom-mesitylen.

Zu 4.81 g Fluorbenzol (50 mMol) in 150 ccm Äther und 300 mMol Lithium in Form feiner Schnitzel gab man unter Rückflusskochen in 1 Std. 29.90 g Brom-mesitylen (150 mMol) in 100 ccm Äther, wobei sich unter Braunfärbung allmählich ein farbloser Niederschlag von Mesityl-lithium abschied. Das Lithium ging im Laufe des 28stündigen Siedens vollständig in Lösung. Nach 42 Std. Stehen bei 20^0 erfolgte die Hydrolyse und Aufarbeitung auf Neutralstoffe.

Die fraktionierte Destillation lieferte folgende Fraktionen:
Sdp. $60\text{-}80^0/10$ Torr: 10.88 g Mesitylen = 60.3% d.Th. (bezogen auf eingesetztes Brom-mesitylen)
Sdp. $93\text{-}96^0/10$ Torr: 7.13 g nicht umgesetztes Brom-mesitylen = 24%.
Sdp. $132\text{-}135^0/10$ Torr: 0.82 g Mesityl-benzol = 8% d.Th. (bezogen auf Fluorbenzol) Dieses Reaktionsprodukt wurde durch den Brechungsindex identifiziert.

d) Versuche zur Freisetzung des Arins aus Brombenzol mit Brom-magnesium-piperidid

V.Nr. 14. Reaktion von Brom-magnesium-piperidid mit Brombenzol in Äther.

1.58 g Magnesium wurden mit 100 mMol Brombenzol (15.70 g) in 50 ccm Äther unter N_2 zur Grignardverbindung umgesetzt. Der Überschuss an Brombenzol betrug 35 mMol.

In die Lösung liess man innerhalb von 20 Min. 25.24 g Piperidin (300 mMol) unter heftigem Rühren zutropfen, wobei sich unter Erwärmung ein farbloser Niederschlag abschied. Die Suspension wurde 12 Std. unter Rückfluss gekocht und am nächsten Tag in der bewährten Weise aufgearbeitet.

Die fraktionierte Destillation ergab aus dem Neutralanteil

4.80 g Benzol = 94% d.Th. (bezogen auf eingesetzte Grignardverbindung)
4.00 g Brombenzol = 73% d.Th. (bezogen auf den Überschuss an eingesetztem Brombenzol).
Etwa 400 mg verunreinigtes Diphenyl.

Im Basenanteil konnten keine wägbaren Mengen an dem erwarteten N-Phenyl-piperidin nachgewiesen werden.

V.Nr. 15. Umsetzung von Brom-magnesium-piperidid mit Brombenzol in siedendem Anisol.

50 mMol Magnesium wurden mit 50 mMol Brombenzol in 50 ccm reinem Anisol zur Reaktion gebracht. Nachdem sich in langsamer Reaktion alles Magnesium umgesetzt hatte, gab man weitere 7.85 g Brombenzol (50 mMol) zu und liess in die braune Lösung 25 ccm Piperidin (280 mMol) in 50 ccm Anisol zutropfen. Nach 6stündigem Erhitzen auf 130° und Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde wie üblich aufgearbeitet.

Aus dem Neutralprodukt erhielt ich neben Benzol und nicht umgesetztem Brombenzol etwa 2.9 g mit Anisol verunreinigtes Diphenyl.
Aus dem Basenanteil liess sich wiederum kein N-Phenyl-piperidin isolieren.

C. a) Konkurrenzadditionen an das Arin

Belegsubstanzen für die IR-Analyse.

a. 3-Phenyl-indazol (Lit. 44)
b. 1-Phenyl-indazol (Lit. 45)
c. 3-Phenyl-indol (Lit. 46)
d. 1-Phenyl-indol (Lit. 47)
e. Darstellung von 1-Phenyl-pyrrol aus 1-Phenyl-2.3-pyrroldicarbonsäureanhydrid.

20 g des Dicarbonsäureanhydrids (Lit. 49) wurden mit 13 g KOH in 100 ccm Wasser verseift und die Dicarbonsäure durch konzentrierte Salzsäure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol erhielt ich 22 g der 1-Phenyl-2.3-pyrroldicarbonsäure = 95% d.Th. als farblose Nadeln, die bei 196-197° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure wurde unter Stickstoff geschmolzen und nach Aufhören der CO_2-Entwicklung bei Normaldruck destilliert: Sdp. 260-270°. Nach Wasserdampf-Destillation und Umkristallisation aus Alkohol/Wasser resultierten 11.7 g N-Phenyl-pyrrol = 86% als farblose Blättchen vom Schmp. 61-62° (Lit. 48: 62°).

V.Nr. 16. Versuch einer Phenylierung von Indazol-lithium.

In eine Lösung von 50 mMol Indazol-lithium (dargestellt aus 5.19 g Indazol + 55 mMol Phenyl-lithium) und 7.85 g Brombenzol (50 mMol) in 150 ccm Äther liess man in der Siedehitze innerhalb 6 Std. 60 mMol Lithium-piperidid zutropfen; (das Lithium-piperidid wurde aus äquimolekularen Mengen Piperidin und Phenyl-lithium bereitet). Nach weiteren $4\frac{1}{2}$ Std. Rückflusskochen und 14 Std. Stehen bei 20° erfolgte die Hydrolyse mit 100 ccm Wasser. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und

destilliert. Das in einem Siedebereich von 110-150°/10 Torr übergehende Destillat wog 10.76 g.
Das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigte nur die Banden des Indazols und N-Phenyl-piperidins. Die charakteristischen Banden des 1-Phenyl-indazols bei 11.05 μ, 14.16 μ und 14.51 μ, und die des 3-Phenyl-indazols bei 12.86 μ und 14.45 μ traten im Spektrum nicht auf.

V.Nr. 17. Umsetzung von Pyrrol-lithium mit Brombenzol und Lithium-piperidid.

13.42 g Pyrrol (200 mMol) in 100 ccm Äther wurden mit 189.0 ccm ätherischer, 210 mMol enthaltender Phenyl-lithium-Lösung zum Pyrrol-lithium umgesetzt. Nach Zugabe von 15.70 g Brombenzol (100 mMol) liess ich in das siedende Reaktionsgemisch innerhalb von 8 Std. 120 mMol Lithium-piperidid eintropfen. Nach 2stündigem Rückflusskochen und Stehen über Nacht arbeitete ich wie in Versuch 16 auf. Nach Abdestillieren von Pyrrol und Piperidin erhielt ich ein Gemisch von Phenyl-pyrrol, N-Phenyl-piperidin und Diphenyl, das zwischen 110-160°/10 Torr überging; eine Probe davon wurde für die IR-Analyse entnommen. Bei Zusatz von Petroläther kristallisierten 2.28 g farbl. Blättchen, die nach Umlösen aus demselben Lösungsmittel bei 129.5-130.5° schmolzen. Die Lit.(50) gibt für 2-Phenyl-pyrrol einen Schmp. 129-130° an. Das als Pressling aufgenommene IR-Spektrum zeigt die typische NH-Schwingung bei 2.93 μ; weitere Banden, die im Spektrum des N-Phenyl-pyrrols nicht auftreten, liegen bei 11.38 μ, 12.45 μ und 14.56 μ.
Die Stickstoff-Analyse stimmte mit dem berechneten Wert für 2-Phenyl-pyrrol überein:

(A 8) $C_{10}H_9N$ (143.2) Ber. N 9.78
Gef. N 9.51

Aus den Mutterlaugen des Pyrrol-Derivats liessen sich durch Destillation 3.66 g N-Phenyl-piperidin gewinnen; Pikrat-Schmp. 146-147°.

Die quantitative Infrarot-Analyse wurde mit der 4proz. Lösung in CCl_4 bei 0.2 mm Schichtdicke mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Leitz-Geräts vorgenommen. Messbanden: 2.93 μ für 2-Phenyl-pyrrol, 3.45 μ für N-Phenyl-piperidin. 214 mg des Destillats enthielten 86 mg 2-Phenyl-pyrrol und 109 mg N-Phenyl-piperidin.
Daraus errechnen sich Ausbeuten von 3.31 g 2-Phenyl-pyrrol = 23% d.Th. und 4.20 g N-Phenyl-piperidin = 26% d.Th.

V.Nr. 18. Reaktion von Indol-lithium mit Brombenzol und Lithium-piperidid.

In eine siedende Lösung von 150 mMol Indol-lithium (dargestellt aus 17.55 g Indol, 7.81 g Styrrol und 150 mMol Lithium, vgl. Lit. 51) und 7.85 g Brombenzol

(50 mMol) in 150 ccm Äther wurden im Zeitraum von 3½ Std. 60 mMol Lithiumpiperidid zugetropft. Man liess die rotbraune Lösung noch 7 Std. sieden und arbeitete nach 14stündigem Stehen bei 20° wie in den letzten Versuchen auf.

Aus dem Reaktionsprodukt wurde zunächst 19.83 g eines Gemisches von Indol, N-Phenyl-piperidin und Diphenyl bei 119-130°/10 Torr abdestilliert. Aus dem Rückstand resultierten bei der HV-Destillation 1.32 g eines gelben Öles; Sdp. etwa $160^0/10^{-2}$ Torr. Es enthielt laut IR-Analyse 0.62 g 1-Phenyl-indol = 6% d.Th. (bezogen auf Brombenzol).

Die quantitative IR-Analyse wurde mit 5proz. Cyclohexanlösungen bei einer Schichtdicke von 0.2 mm unter Lösungsmittelkompensation durchgeführt. Messbanden: 6.25 μ für N-Phenyl-indol. Die charakteristische Bande für 3-Phenyl-indol bei 12.13 μ trat im Spektrum nicht auf.

b) Katalytische Phenylierungen mit Brombenzol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

V.Nr. 19. Katalytische Phenylierung von α-Picolin.

150 mMol KNH_2 in 300 ccm flüssigem Ammoniak wurden mit 5.58 g α-Picolin (60 mMol) umgesetzt. Nach 1 Std. Rühren bei -33° liess man 12.56 g (8.76 ccm) Brombenzol (80 mMol) in das rote Reaktionsgemisch innerhalb 30 Min. zutropfen und die Reaktion im Laufe von 5½ Std. zu Ende gehen. Die Zersetzung wurde mit 9 g festem Ammoniumchlorid vorgenommen. Nach Abdestillieren wurden organische Bestandteile nach Zugabe von Wasser in Benzol aufgenommen und destilliert. Nach zweimaliger fraktionierter Destillation fielen folgende Fraktionen an:

Sdp. 70-75°/10 Torr. 1.10 g Anilin = 15% d.Th. (vgl. Anmerkung)
Sdp. 133-135°/10 Torr. 3.98 g 2-Benzyl-pyridin = 29% d.Th., als farblose Flüssigkeit, dessen Pikrat – gelbe Nadeln aus Alkohol – bei 139-140° schmilzt (Lit. 52: 140°).
Sdp. $105\text{-}108^0/10^{-3}$ Torr: 2.39 g 2-Benzhydryl-pyridin = 25% d.Th.

Das hellgelbe Öl erstarrte langsam zu farblosen Kristallen vom Schmp. 62-63° (Lit. 53). Die gelben Nadeln des Pikrats schmelzen gemäss der Literatur bei 172°.

Aus den Destillationsrückständen erhielt ich durch Sublimation bei etwa $150^0/10^{-3}$ Torr und Umkristallisieren aus Alkohol/Benzol die farblosen Nadeln des 2-Trityl-pyridins in einer Ausbeute von 0.34 g = 4% d.Th. Schmp. 238-239° (unkorr.) (Lit. 21d: 241° unkorr.).

Anmerkung: Alle Ausbeuteangaben in % beziehen sich auf eingesetztes Brombenzol.

V.Nr. 20. Katalytische Phenylierung von γ-Picolin.

Das Reaktionsprodukt aus 150 mMol KNH_2 und 5.58 g γ-Picolin (60 mMol) in 300 ccm flüssigem Ammoniak wurde 1 Std. bei -33° gerührt und anschliessend mit 8.76 ccm Brombenzol (80 mMol) umgesetzt. Die Zersetzung mit 9 g NH_4Cl erfolgte nach einer Gesamtumsatzzeit von 6 Std.

Die Aufarbeitung wie in Versuch 19 lieferte nach anschliessender Reinigungsdestillation folgende Reaktionsprodukte:

2.17 g Anilin = 29% d.Th., das mit γ-Picolin noch verunreinigt war.

Das 4-Benzyl-pyridin, ein hellgelbes Öl vom Sdp. 148-153°/12 Torr, wurde in einer Ausbeute von 4.04 g = 30% d.Th. erhalten. Das Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol, besass einen Schmp. von 140-142° (Lit. 52: 136-138°).

2.70 g 4-Benzhydryl-pyridin (28% d.Th.) isolierte man durch Destillation im HV, Sdp. 110-120°/10^{-3} Torr. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen, verfilzten Nadeln bei 123-125° (Lit. 53: 125°).

Vor der Destillation des 4-Benzhydryl-pyridins konnte das 4-Trityl-pyridin als äusserst schwer ätherlösliches Produkt abgetrennt werden.
Ausbeute: 0.15 g = 2% d.Th. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Benzol sintern die farbl. Nadeln bei 265° und schmelzen bei 274-275° (unkorr.).

(A 11) 3.253 mg Substanz, 10.648 mg CO_2, 1.820 mg H_2O
(A 11) 5.931 mg Substanz, 0.221 ccm N_2 bei 26° u. 726 Torr

$C_{24}H_{19}N$ (321.4)	Ber.	C	89.68	H	5.96	N 4.35
	Gef.	C	89.33	H	6.26	N 4.06

V.Nr. 21. Katalytische Phenylierung von Inden.

In das Umsetzungsprodukt von 150 mMol KNH_2 und 5.81 g Inden (50 mMol), gelöst in 300 ccm flüssigem Ammoniak, gab man nach 1 Std. Rühren bei -33° 8.76 g Brombenzol (80 mMol) (Zutropfzeit 2 Std.) und unterbrach die Reaktion nach insgesamt 7 Std. durch Zugabe von Ammoniumchlorid. Bei der Aufarbeitung nach der auf S. 35 beschriebenen Methode resultierten im Basenanteil nach Destillation bei 70-75°/10 Torr 2.20 g Anilin = 30% d.Th. (Das Anilin wurde bei den einzelnen Versuchen jeweils über das Chlor-hydrat gereinigt.)

Bei 163-165°/10 Torr gingen 4.09 g 1-Phenyl-inden (27% d.Th.) über, ein hellgelbes Öl, das im Eisschrank erstarrte und Schmp. 22° (Lit.-Schmp. 23°, 54) zeigte.

Die Konstitution dieses Produktes konnte durch den Vergleich der IR-Spektren sichergestellt werden. Das authentische Präparat wurde aus α-Hydrindon und

Phenyl-lithium dargestellt (Analogievorschrift, Lit. 55). Bei der Oxydation des Reaktionsproduktes mit $KMnO_4$ in Pyridin erhielt ich die erwartete o-Benzoylbenzoesäure.

V.Nr. 22. Katalytische Phenylierung von Inden.

Bei einem Parallelansatz mit 220 mMol KNH_2, 8.13 g Inden (70 mMol) und 80 mMol Brombenzol unter denselben Reaktionsbedingungen wie in Versuch 21 betrug die Ausbeute an Anilin 2.24 g = 30% d.Th. Der Neutralanteil enthielt 4.93 g 1-Phenyl-inden = 32% d.Th.

V.Nr. 23. Katalytische Phenylierung von Triphenyl-methan.

In eine Lösung von 60 mMol Triphenylmethyl-kalium (aus 14.65 g TPhM) und 90 mMol überschüssigem KNH_2 in 300 ccm NH_3 fl., liess man 8.76 g Brombenzol (80 mMol) zutropfen. Das braune Reaktionsgemisch wurde nach 6stündigem Rühren bei -33^0 mit Ammoniumchlorid zersetzt und das Ammoniak abdestilliert. Nach Aufschlämmen des Rückstandes in Wasser liessen sich die organischen Bestandteile mit Benzol aus dem Soxleth extrahieren. Aus der Lösung kristallisierten 2.95 g Tetraphenylmethan. Die Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit und mit Äther angerieben. Durch mehrmaliges Waschen mit Äther konnte das abfiltrierte Phenylierungsprodukt von Verunreinigungen befreit werden. (Schmp. 270-275^0) Die Gesamtausbeute an Tetraphenylmethan betrug 7.20 g = 28% d.Th. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt ich farblose Nadeln vom Schmp. 281-283^0 (unkorr.) (Lit. 56).
Aus den Mutterlaugen gewann ich 8.62 g Triphenyl-methan = 59% d.Th. durch Destillation bei $135^0/10^{-3}$ Torr zurück.

Die Ausbeute an Anilin belief sich auf 1.47 g = 20% d.Th.

V.Nr. 24. Katalytische Phenylierung von 2-Methyl-indazol.

Bei der Zugabe von 7.93 g 2-Methyl-indazol (60 mMol) zur Lösung von 150 mMol KNH_2 in 300 ccm Ammoniak erhielt ich eine grüne Lösung, in die 8.76 ccm Brombenzol (80 mMol) eingetropft wurden. Zersetzung der braunen Lösung wie oben nach 6 Std. Nach dem Lösen des Reaktionsproduktes in Äther und Wasser schloss sich eine fraktionierte Destillation an.
Aus dem Vorlauf von 2.5 g erhielt man nach dem Anschütteln mit 2n HCl und Freisetzung der Base mit Natronlauge nach der Reinigungsdestillation 1.80 g Anilin = 24% d.Th. (Sdp. 72-75^0/10 Torr).
6.00 g 2-Methyl-indazol (76% d.Th.) konnten durch Destillation bei 132-136^0/11 Torr zurückgewonnen werden.
Als dritte Fraktion wurde bei 127-134^0/0.01 Torr ein hellgelbes Öl erhalten.

Nach Redestillation betrug die Ausbeute an 2-Methyl-3-phenyl-indazol 3.31 g = 20% d.Th. Es konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden (Lit. Schmp. 47-49°). Das Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol, schmilzt bei 187-189° (Lit. 57 186-187°) und zeigt mit einem authent. Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

V.Nr. 25. Katalytische Phenylierung von Diphenylamin.

In die Lösung von 150 mMol KNH_2 und 8.46 g Diphenylamin (50 mMol) in 300 ccm flüssigem Ammoniak trug ich 8.76 ccm Brombenzol (80 mMol) innerhalb von 90 Min. ein und unterbrach die Reaktion nach 5 Std. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 24.
Nach der Destillation ergab der Vorlauf 1.79 g Anilin = 24% d.Th. Die Hauptmenge des nicht umgesetzten Diphenylamins (7.82 g = 92%) destillierte bei 160-165°/10 Torr.
1.26 g Triphenylamin (7% d.Th.) konnten durch Destillation bei 103-110°/10^{-3} Torr und fraktionierte Kristallisation aus Methanol isoliert werden. Schmp. 124-127° ; keine Schmp.-Depression mit einem authent. Präparat (Lit. Schmp. 127°).

V.Nr. 26. Versuch einer katalytischen Phenylierung von Cyclohexanon.

Bei der Zugabe von 5.89 g Cyclohexanon (60 mMol) zu einer Lösung von 150 mMol KNH_2 in 300 ccm NH_3 fl. fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich auch nach 1stündigem Rühren bei -33° nicht löste. Beim Eintropfen von 80 mMol Brombenzol nahm die Suspension eine dunkelbraune Farbe an. Die Zersetzung erfolgte nach 6stündigem Rühren bei -33°. Die Aufarbeitung auf Neutral- und Basenprodukte in der bewährten Weise lieferte an Aminen 2.14 g Anilin = 29% d.Th., und 1.28 g Diphenylamin = 19% d.Th. Identifikation durch Vergleich des IR-Spektrums; Schmp. und Misch-Schmp. 45-47° (Lit. 53°), Sdp. 164-166°/10 Torr.
Aus dem Neutralanteil erhielt ich 6.82 g verunreinigtes Cyclohexanon vom Sdp. 155° zurück. Schmp. des Semicarbazons 165-166° (Lit. 166°). Das erwartete 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) (Lit. 58) konnte nicht isoliert werden.

V.Nr. 27. Versuch einer katalytischen Phenylierung von Dimedon.

Bei der Umsetzung des in flüssigem Ammoniak schwer löslichen Kaliumsalzes des Dimedons mit KNH_2 und Brombenzol unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Versuch 20 konnte kein Phenylierungsprodukt gefasst werden. Nach Abtrennung des nicht umgesetzten Dimedons mit 0.5n HCl resultierten bei der Destillation 1.75 g Anilin (24% d.Th.) vom Sdp. 73-76°/10 Torr, weiterhin 1.37 g Diphenylamin (20% d.Th.), das durch Schmp. (45-48°) und Misch-Schmp. (50-52°) charakterisiert wurde. Der Destillationsrückstand bestand aus einem dunkelbraunen, nicht kristallisierendem Harz.

V.Nr. 28. Versuch einer katalytischen Phenylierung von Caprolactam.

Auch das Kaliumsalz des Caprolactams ist in flüssigem Ammoniak schwerlöslich. Nach der, wie in Versuch 26 durchgeführten Umsetzung fielen an: 2.26 g Anilin = 30% d.Th. vom Sdp. $75^0/10$ Torr; bei der Destillation bei etwa $140^0/10$ Torr wurden 2.04 g Caprolactam zurückgewonnen (Caprolactam ist in Wasser leicht löslich).
Das in der IR-Analyse auf Reinheit geprüfte Diphenylamin destillierte bei $160^0/10$ Torr. Ausbeute: 1.80 g = 27% d.Th.
Wiederum konnte kein Phenylierungsprodukt gefasst werden.

V.Nr. 29. Versuch einer katalytischen Phenylierung von Cyclopentadien[+].

Bei der Reaktion von 150 mMol KNH_2 und 3.97 g Cyclopentadien (60 mMol) mit 80 mMol Brombenzol in 300 ccm NH_3 fl. unter den Bedingungen der katalytischen Phenylierung traten als einzige Phenylierungsprodukte Anilin und Diphenylamin auf. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde fraktioniert destilliert:
Fraktion 1. Sdp. $150-155^0$: 3.18 g Brombenzol, das durch sein IR-Spektrum identifiziert wurde.
Fraktion 2. Sdp. $70-75^0/10$ Torr: Nach Reinigung über das Hydrochlorid resultierten 2.00 g Anilin = 27% d.Th.
Fraktion 3. Sdp. $155-165^0/10$ Torr: 1.97 g Diphenylamin = 29% d.Th. Reinheitskontrolle wie oben.

V.Nr. 30. Versuch einer katalytischen Phenylierung des Pyrrols.

Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen wie bei den vorher besprochenen Versuchen. (4.03 g Pyrrol (60 mMol)). Als Vorlauf erhielt ich 5.82 g verunreinigtes Pyrrol vom Sdp. $130-135^0$, das durch seine Fichtenspanreaktion identifiziert wurde.
Sdp. $74-75^0/10$ Torr: 2.21 g Anilin = 30% d.Th.
Sdp. $160-165^0$: nach Redestillation resultierten 2.21 g Diphenylamin = 33% d.Th. Schmp. $48-50^0$, Misch-Schmp. $50-52^0$.
Alle Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch auf Reinheit geprüft. Es traten aber nur die Banden der genannten Verbindungen auf, die Schwingungen des 1- oder 2-Phenyl-pyrrols (vgl. S. 41) fehlten.

[+] Das Cyclopentadien wurde durch Depolymerisation von Dicyclopentadien frisch bereitet. Sdp. $35^0/735$ Torr.

D. Arin-Reaktionen in der Naphthalin-Reihe

a) Umsetzungen der Chlor- und Fluor-naphthaline mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin in Äther

1-Diäthylamino-naphthalin (Lit. 59) farbloses Öl mit Sdp. 143-145°/10 Torr Schmp. des Pikrats 152-154°.
2-Diäthylamino-naphthalin (Lit. 60) farbloses Öl mit Sdp. 167-168°/10 Torr Schmp. des Pikrats 154-155.3°.
Die beiden Amine wurden über die Pikrate, gelbe Nadeln aus Alkohol, gereinigt.

Die Halogen-naphthaline wurden aus den reinen α- bzw. β-Naphthylaminen dargestellt.

1-Chlor-naphthalin (Analogievorschrift, vgl. Lit. 9)
2-Chlor-naphthalin (Lit. 61)
1-Fluor-naphthalin (Lit. 62)
2-Fluor-naphthalin (Lit. 63)

V.Nr. 31. Reaktion von 1-Chlor-naphthalin mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin.

Vorgelegt werden 8.13 g 1-Chlor-naphthalin (50 mMol) in 100 ccm Äther und 20.6 ccm (14.63 g) Diäthylamin (200 mMol).
Zugetropft wurden innerhalb von 4 Std. in der Siedehitze 111.8 ccm einer 0.985molaren ätherischen Phenyl-lithium-Lösung (110 mMol). Nach weiteren 5 Std. Rückflusskochen und 14stündigem Stehen bei Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse mit Wasser und Salzsäure. Bei der Aufarbeitung nach der auf S. 35 beschriebenen Methode erhielt ich im Neutralanteil 800 mg Naphthalin = 13% d.Th. (bezogen auf Chlor-naphthalin) vom Sdp. 90-95°/10 Torr und Schmp. 80°, Misch-Schmp. 80°.
Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels resultierten im Basenanteil 8.78 g Rohprodukt. Daraus erhielt ich durch Destillation bei 165-176°/19 Torr 8.02 g Diäthylamino-naphthaline, die laut IR-Analyse 96% der reinen Isomeren enthielten. Die Ausbeute errechnete sich somit zu 77% d.Th. (bezogen auf Chlor-naphthalin).

V.Nr. 32. Reaktion von 2-Chlor-naphthalin mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin.

In die Lösung von 8.13 g 2-Chlor-naphthalin (50 mMol) und 20.6 ccm Diäthylamin (200 mMol) wurden 110 mMol äther. Phenyl-lithium-Lösung innerhalb 4 Std. eingetropft. Nach weiterem 5stündigem Sieden liess ich das dunkel-

braune Reaktionsgemisch 13 Std. bei 20° stehen. Bei der Aufarbeitung konnten 780 mg Naphthalin = 12% d.Th. durch Destillation gefasst und durch Misch-Schmp. identifiziert werden.
Der Basenanteil lieferte 9.21 g Rohprodukt; bei 148-168°/12 Torr gingen 8.85 g gelbes Öl über, das aus dem Gemisch der Diäthylamino-naphthaline bestand. Das Destillat enthielt auf Grund der IR-Analyse 94% reine Isomere; die Ausbeute belief sich also auf 84% d.Th.

V.Nr. 33. Reaktion von 1-Fluor-naphthalin mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin.

Beim Zutropfen von 102.5 ccm einer 110 mMol enthaltenden Phenyl-lithium-Lösung innerhalb 4 Std. zu einer siedenden Lösung von 7.31 g 1-Fluor-naphthalin (50 mMol) und 20.6 ccm Diäthylamin (200 mMol) in 100 ccm Äther erhält man eine dunkelbraune Reaktionsmischung. Nach 6stündigem Kochen unter Rückfluss lässt man 14 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Bei der Aufarbeitung resultierten im Neutralanteil 490 mg Naphthalin = 8% d.Th. Schmp. 72°, Misch-Schmp. 76°.
9.42 g rohe Base gaben bei 158-176°/18 Torr 8.99 g Diäthylamino-naphthaline mit einem Rein-isomerengehalt von 91%. Die Ausbeute betrug also 82% d.Th.

V.Nr. 34. Reaktion von 2-Fluor-naphthalin mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin.

Bei der Umsetzung von 7.31 g 2-Fluor-naphthalin (50 mMol) mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin unter den Versuchsbedingungen von Versuch 33. konnten nach der Aufarbeitung im Neutralanteil 370 mg Naphthalin = 6% d.Th. erhalten werden.
9.67 g rohes Basenprodukt lieferten bei der Destillation zwischen 158-169°/18 Torr 8.95 g reines Isomerengemisch (Ausbeute: 90% d.Th.).

V.Nr. 35. Reaktion von 2-Fluor-naphthalin mit Lithium-diäthylamid und Diäthylamin.

Zu einer siedenden Lösung von 7.31 g 2-Fluor-naphthalin (50 mMol) und 30.9 ccm (21.94 g) Diäthylamin (300 mMol) liess man im Zeitraum von 8 Std. 77.6 ccm einer 1.03molaren ätherischen Phenyl-lithium-Lösung (80 mMol) zutropfen. Nach 14stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde noch weitere 6 Std. unter Rückfluss gekocht und wie üblich aufgearbeitet.
Aus dem Neutralanteil konnten 220 mg Naphthalin = 3% d.Th. gewonnen werden. Nach der Aufarbeitung erhielt man im Basenanteil 9.63 g Rohprodukt, daraus bei 145-168°/10 Torr 9.44 g reine Diäthylamino-naphthaline = 95% d.Th.

Infrarot-Analyse: Zur Messung wurden die Banden bei 12.91 μ für 1-, 12,13 und 13.50 μ für 2-Diäthylamino-naphthalin verwendet; die 5 bis 7-proz. Cyclohexanlösungen in der Fixküvette (Plattenabstand 0.1 mm) erfuhren einen Streulichtabgleich durch eine Leerküvette im Vergleichsstrahlengang.

b) Phenylierungsreaktionen der Chlor-naphthaline

Testsubstanzen: 1-Phenyl-naphthalin (Lit. 64)
2-Phenyl-naphthalin (Lit. 65)

V.Nr. 36. Phenylierung von 1-Chlor-naphthalin.

8.13 g 1-Chlor-naphthalin (50 mMol), gelöst in 100 ccm Äther wurden mit 115 mMol ätherischem Phenyl-lithium genau 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Hydrolyse mit verd. HCl nahm man in Äther auf, trocknete und destillierte das Lösungsmittel ab. Bei 80-140°/10 Torr gingen 7.86 g nichtumgesetztes 1-Chlor-naphthalin, verunreinigt mit Diphenyl aus der Phenyl-lithium-Lösung, über. Bei der HV-Destillation aus dem Mikrokölbchen erhielt man 0.58 g eines Gemisches der Phenyl-naphthaline vom Sdp. 114-115°/0.01 Torr, das laut IR-Analyse 77% der reinen Isomeren enthielt. Das entspricht einer Ausbeute von 4.4% d.Th.

V.Nr. 38. Phenylierung von 1-Chlor-naphthalin.

8.13 g 1-Chlor-naphthalin (50 mMol) wurden mit 200 mMol Phenyl-lithium (147.5 ccm einer 1.35molaren ätherischen Lösung) in 300 ccm Äther 115 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei nach ca. 24 Std. die Abscheidung des Lithiumchlorids einsetzte. Nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure hinterblieben nach Entfernung des Äthers 11.12 g. Nach 1.2 g Vorlauf bei 110-140°/10 Torr gingen 8.88 g Phenylierungsprodukt bei 120-130°/0.01 Torr über. Durch IR-Analyse konnte der Rein-Isomerengehalt zu 90% bestimmt werden, was einer Ausbeute von 79% d.Th. entspricht.
In einem zweiten gleichartigen Versuch wurde die Ausbeute exakt reproduziert.

V.Nr. 41. Phenylierung von 2-Chlor-naphthalin.

Kocht man das Reaktionsgemisch von 8.13 g 2-Chlor-naphthalin (50 mMol), gelöst in 100 ccm Äther, und 114.3 ccm einer 1.01molaren Phenyl-lithium-Lösung (115 mMol) genau 2 Std. unter Rückfluss, so erhält man aus 9.26 g rohem Phenylierungsprodukt nach Abdestillieren von 7.45 g Vorlauf (Sdp. 110-140°/10 Torr) durch HV-Destillation bei 110-120°/10^{-3} Torr 1.12 g Destillat, das laut IR-Analyse 87% Phenyl-naphthaline enthält; Ausbeute somit 10% d.Th.

V.Nr. 44. Phenylierung von 2-Chlor-naphthalin.

Bei der Reaktion von 8.13 g 2-Chlor-naphthalin (50 mMol) mit 200 mMol Phenyl-lithium (147.5 ccm einer 1.35molaren ätherischen Lösung) in 300 ccm Äther resultierten nach 50 Std. Rückflusskochen und Aufarbeitung 11.12 g rohes Phenylierungsprodukt. Nach Abdestillieren von 0.90 g Vorlauf bei 140^0/10 Torr gingen bei $129-136^0$/0.01 Torr 9.33 g Phenyl-naphthaline über, mit 90% Rein-Isomerengehalt. Die Ausbeute errechnet sich zu 83% d.Th.
Ein Wiederholungsversuch ergab 85% d.Th.

c) Katalytische Phenylierung der Chlor-naphthaline

V.Nr. 47. Katalytische Phenylierung von 1-Chlor-naphthalin (Standardmethode).

8.13 g 1-Chlor-naphthalin (50 mMol) in 100 ccm Äther, 105.0 ccm einer 1.098molaren Phenyl-lithium-Lösung (115 mMol) und 0.99 ccm Piperidin (10 mMol) wurden im ausgeflämmten Reaktionskolben rückflussgekocht. Nach 150 Min. wurden erneut 10 mMol Piperidin zugesetzt, nach $2\frac{1}{2}$stündigem Sieden nochmals 10 mMol. Anschliessend liess ich die braune Lösung noch 4 Std. unter Rückfluss kochen, dann 14 Std. bei 20^0 stehen. Nach der Hydrolyse schied sich beim Ansäuern eine relativ grosse Menge eines zähen, braunen Teeres ab. Nach der Aufarbeitung erhielt ich 1.21 g Rohbase.
Aus dem Neutralanteil, der 9.03 g wog, wurde das Diphenyl aus der Phenyl-lithium-Lösung durch 15 Min. Erhitzen auf 180^0 (Ölbadtemperatur) im Vakuum entfernt. Das Destillat betrug ca. 600 mg. Der Rückstand lieferte 6.75 g reines Phenylierungsprodukt, Sdp. $112-123^0$/0.01 Torr. Ausbeute 66% d.Th. Beim Stehen kristallisierte das 2-Phenyl-naphthalin teilweise aus dem Gemisch aus.

V.Nr. 49. Katalytische Phenylierung von 1-Chlor-naphthalin.

100 ccm einer ätherischen, 2.97 ccm Piperidin (30 mMol) enthaltenden Lösung wurden im Zeitraum von 10 Std. in das siedende Gemisch von 8.13 g 1-Chlor-naphthalin (50 mMol) in 100 ccm Äther und 118.6 ccm einer 0.97molaren Phenyl-lithium-Lösung (115 mMol) getropft. Nach 14 Std. Stehen bei 20^0 erhitzte man noch weitere 2 Std. zum Sieden und hydrolysierte die dunkelbraune Mischung.

Der Basenanteil wog nach Abdestillieren des Lösungsmittels 1.20 g. Aus 9.31 g rohem Neutralanteil destillierten bei einer Ölbadtemperatur von 180^0 bei 10 Torr 0.84 g Diphenyl. Bei $110-121^0$/0.001 Torr gingen 6.52 g Phenyl-naphthaline über. IR-Reinheit des Destillats: 97%. Das entspricht somit einer Ausbeute von 62% d.Th.

V.Nr. 50 Katalytische Phenylierung von 1-Chlor-naphthalin.

Zu 8.13 g 1-Chlor-naphthalin (50 mMol) in 100 ccm Äther und 115 mMol Phenyl-lithium-Lösung tropft man in der Siedehitze innerhalb 3 Std. 3.1 ccm Diäthylamin (30 mMol), gelöst in 50 ccm Äther; nach 5stündigem Rückflusskochen und Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde mit Wasser und Salzsäure hydrolysiert.
Basenanteil: 1.10 g.
Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 9.61 g rohes Phenylierungsprodukt. Nach 4.92 g Vorlauf bei 120-140° 10 Torr gingen 3.00 g Phenyl-naphthaline bei 120-134°/0.005 Torr über. Reingehalt an Isomeren im Destillat 81%. Ausbeute somit 24% d.Th.

V.Nr. 53. Katalytische Phenylierung von 2-Chlor-naphthalin.

Eine Lösung von 8.13 g 2-Chlor-naphthalin (50 mMol), 117.0 ccm ätherische, 115 mMol enthaltenden Phenyl-lithium-Lösung und 0.99 ccm Piperidin (10 mMol) in 100 ccm Äther wurde am Rückflusskühler gekocht. Beim Zutropfen weiterer 3.96 ccm Piperidin (40 mMol) innerhalb 1 Std. schied sich ein farbloser Niederschlag von LiCl aus der dunkelbraunen Lösung ab. Die Hydrolyse nahm man nach weiteren 15 Min. Rückflusskochen vor.
Basenanteil: 1.51 g.
Der Rückstand der Ätherdestillation wog 7.90 g. Daraus erhielt man einen Vorlauf von 1.90 g, Sdp. 120-140°/10 Torr. Die Ausbeute an Phenylierungsprodukt betrug 4.80 g, Sdp. 112-120°/0.001 Torr. Es enthielt 98% reine Isomere, was einer Ausbeute von 46% d.Th. entspricht.

Infrarotanalyse: Zur Messung gelangten etwa 5proz. Lösungen in Cyclohexan bei einer Schichtdicke von 0.1 mm in der Fixküvette und Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Spektrographen. Die Messbanden für 1-Phenyl-naphthalin lagen bei 12.49 μ, die des 2-Isomeren bei 12.22 μ.

E. Phenylierungsreaktionen von p-Chlor-diphenyl

Testsubstanzen: p-Terphenyl (Lit. 66)

Darstellung von m-Terphenyl aus m-Brom-diphenyl.

760 mg jod-aktiviertes Magnesium wurden mit 6.0 g m-Brom-diphenyl in 100 ccm Äther unter N_2 zur Grignardverbindung umgesetzt. In die Lösung tropfte man langsam 2.53 g Cyclohexanon in 40 ccm Äther und hydrolysierte nach 1stündigem Rückflusskochen mit Wasser und 20 ccm 2n Schwefelsäure. Die ätherische Schicht wurde getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 191-194°/10 Torr destilliert.

2.5 g des m-Cyclohexenyl-diphenyls liess man mit 5.8 g Chloranil in 10 ccm Xylol 8 Std. unter Rückfluss kochen. Die Aufarbeitung wurde wie beim o-Methyl-diphenyl auf S. 37 vorgenommen. Sdp. des m-Terphenyls bei 12 Torr: 208-209°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 88.5-89°. (Lit. 67: 87°). Ausbeute: 1.29 g = 22% d.Th.

V.Nr. 56. Phenylierung von p-Chlor-diphenyl.

4.72 g p-Chlor-diphenyl (25 mMol) in 50 ccm Äther und 57.5 ccm einer 1.00molaren Phenyl-lithium-Lösung wurden 6 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbte. Bei der Hydrolyse schied sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der sich im Überschuss des Lösungsmittels Äther wieder löste. Nach der Aufarbeitung wurden 5.29 g des rohen Reaktionsproduktes fraktioniert destilliert.

Fraktion 1: Zwischen 140-145°/10 Torr gingen 3.72 g eines Gemisches von p-Chlor-diphenyl und Diphenyl über, das durch IR-Analyse identifiziert wurde.

Fraktion 2: Bei 120-148°/10^{-3} Torr destillierten 1.25 g eines farblosen, kristallinen Produkts.

Das Destillat wurde in 40 ccm Methanol gelöst, nach dem Abkühlen vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand auf dem Filter mit wenig heissem Methanol gewaschen. Die so erhaltenen farblosen Blättchen wogen 0.492 g und schmolzen bei 207-208°. Der Misch-Schmp. von 208-209° beweist die Identität mit p-Terphenyl (Lit. 66: 209-210°).
Die Mutterlaugen-Rückstände wurden nochmals bei etwa 200°/10 Torr destilliert. Im Destillat liessen sich bei der IR-Analyse 552 mg m-Terphenyl bestimmen. Die Gesamtausbeute an Terphenylen betrug demnach 1.04 g = 18% d.Th. (bezogen auf eingesetztes Chlor-diphenyl), mit einem Anteil von 47.8% p-Terphenyl und 52.2% m-Terphenyl.

V.Nr. 57. Katalytische Phenylierung von p-Chlor-diphenyl.

4.72 g p-Chlor-diphenyl (25 mMol) in 50 ccm Äther wurden mit 63.4 ccm ätherischer, 57.5 mMol enthaltender Phenyl-lithium-Lösung versetzt und nach Zugabe von 0.3 ccm Piperidin (3 mMol) am Rückflusskühler gekocht; nach 1 und 2 Std. wurde noch einmal die gleiche Quantität Piperidin zugegeben. Nach 6 Std. wurde mit Wasser und 5n HCl hydrolysiert. Die Aufarbeitung gab 0.23 g Basenanteil. Aus der Neutralfraktion gingen bis 230°/12 Torr 4.59 g eines farblosen Gemisches von p-Chlor-diphenyl, m- und p-Terphenyl über. Zur Reinigung wurde das erstarrte Destillat mit 100 ccm siedendem Cyclohexan aus der Hülse extrahiert, nach dem Erkalten von 1.68 g auskristallisiertem p-Terphenyl vom Schmp.

und Misch-Schmp. 204-206° (unkorr.) abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen. Der Mutterlaugen-Rückstand wurde gegen 140°/0.001 Torr übergetrieben: 2.75 g rohes m-Terphenyl. Das Destillat enthielt 2.08 g m-Terphenyl laut IR-Analyse. Damit ergab sich eine Gesamtausbeute von 3.76 g an Terphenylen = 65% d.Th., mit 44.7% p- und 55.3% m-Terphenyl.

Infrarot-Analyse: Die Infrarot-Analyse in 3proz. Cyclohexanlösung bei 0.2 mm Schichtdicke und Lösungsmittelkompensation gründete sich auf die Auswertung der Banden bei 13.20 μ für m-Terphenyl, 11.94 μ für p-Terphenyl (Pressling) sowie 11.65 und 12.98 μ für p-Chlor-diphenyl. In den Lösungen war kein p-Terphenyl mehr nachweisbar.

F. Umsetzungen von 9-Halogen-phenanthrenen mit lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden

Ausgangsmaterialien: 9-Chlor-phenanthren (Lit. 68)
farblose Nadeln aus Alkohol/Äther Schmp. 53-53.5°.
9-Brom-phenanthren (Lit. 69)

a) Darstellung von tertiären 9-Phenanthryl-aminen

V.Nr. 59. Umsetzung von 9-Chlor-phenanthren mit Lithium-piperidid und Piperidin.

In eine siedende Lösung von 8.50 g 9-Chlor-phenanthren (40 mMol) und 15.8 ccm Piperidin (160 mMol) in 100 ccm Äther wurden im Zeitraum von 3 Std. 88.3 ccm einer 1.02molaren Phenyl-lithium-Lösung (90 mMol) getropft. Die Lösung färbte sich intensiv rot. Nach 6 Std. Sieden und Stehen über Nacht bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung.
Aus 1.01 g rohem Neutralanteil gewann ich durch Destillation bei 190°/10 Torr 0.21 g Phenanthren = 3% d.Th. Schmp. 92-93°, Misch-Schmp. 93-95°.
10.45 g des rohen Basenproduktes ergaben bei der HV-Destillation bei 162-164°/0.001 Torr 9.02 g hellgelbes 9-N-Piperidino-phenanthren = 87% d.Th. (bezogen auf Chlor-phenanthren), Schmp. 113°. Aus Alkohol erhielt man das Amin in farblosen Stäbchen vom Schmp. 116-116.5° (Lit. 26: 113°). Das Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol, zersetzte sich bei 185°.

V.Nr. 60. Umsetzung von 9-Brom-phenanthren mit Lithium-diisopropylamid und Diisopropylamin.

80 ccm einer 1.00molaren Phenyl-lithium-Lösung liess man innerhalb von 7 Std. in das siedende Reaktionsgemisch von 10.28 g 9-Brom-phenanthren (40 mMol) und 22.2 ccm Diisopropylamin (160 mMol) in 150 ccm Äther zu-

tropfen. Nach weiteren 10 Std. Sieden und 14 Std. Stehen bei 20° wurde mit Wasser und 5n HCl hydrolysiert. Dabei trat eine grosse Menge gelber Harze auf, die nur im alkalischen Milieu ätherlöslich waren.
Die Aufarbeitung lieferte im Neutralanteil 0.87 g Phenanthren = 12% d.Th., mit Schmp. 97°.
Aus 7.71 g Rohbase erhielt man bei 132-133°/0.01 Torr 3.57 g eines hellgelben Öles, das nicht kristallisierte. Berechnet auf N.N-Diisopropyl-phenanthrylamin-(9) betrug die Ausbeute 32% d.Th.

(A 12) 2.461 mg Substanz, 7.820 mg CO_2, 1.940 mg H_2O
(A 12) 2.957 mg Substanz, 0.138 ccm N_2 bei 24° und 721 Torr.

$C_{20}H_{23}N$ (277.4) Ber. C 86.59 H 8.36 N 5.05
Gef. C 86.71 H 8.82 N 5.09

V.Nr. 61. Umsetzung von 9-Brom-phenanthren mit Lithium-dicyclohexylamid und Dicyclohexylamin.

In die siedende Lösung von 10.28 g 9-Brom-phenanthren (40 mMol) und 29.00 g Dicyclohexylamin (160 mMol) in 150 ccm abs. Äther liess ich unter Stickstoff 80.0 ccm ätherische Phenyl-lithium-Lösung (80 mMol) innerhalb von 7 Std. eintropfen. Nach weiterem 12stündigem Kochen unter Rückfluss und 28stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse mit Wasser. Bei der Zugabe von 70 ccm 5n HCl schied sich ein farbloser Niederschlag aus, der unter mehrmaligem Waschen mit Äther quantitativ auf der Nutsche gesammelt wurde. Nach Behandlung des Rückstandes mit starker Natronlauge liess sich das schwerlösliche Amin im Perforator aus Äther umlösen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels resultierten 12.67 g Rohbase. 18.05 g Dicyclohexylamin = 62% des Einsatzes konnten bei 125°/12 Torr abdestilliert werden. Der Rückstand lieferte bei 219-222°/0.001 Torr 10.85 g N.N-Dicyclohexyl-phenanthrylamin-(9) = 76% d.Th. Schmp.$_{roh}$ 195-197°. Das tert. Amin aus Alkohol Benzol kristallisierte in farblosen Nadeln mit Schmp. 198.3-199°.
Aus dem Neutralanteil (Filtrat des Chlorhydrats der Amine) gewann ich 0.61 g Phenanthren = 9% d.Th.

(A 6) 6.131 mg Substanz, 19.602 mg CO_2, 4.740 mg H_2O
(A 6) 5.255 mg Substanz, 0.200 ccm N_2 bei 25° und 722 Torr

$C_{26}H_{31}N$ (357.5) Ber. C 87.34 H 8.74 N 3.92
Gef. C 87.25 H 8.65 N 4.14

V.Nr. 62. Versuch einer Umsetzung von 9-Chlor-phenanthren mit Piperidyl-magnesiumbromid.

0.73 g Magnesium (30 mMol) wurden mit 3.27 g Äthylbromid (30 mMol) in 50 ccm Äther zur Grignardverbindung umgesetzt.
Nach Zugabe von 4.25 g 9-Chlor-phenanthren (20 mMol) in 50 ccm Äther liess man 100 ccm einer Ätherlösung von 5.9 ccm Piperidin (60 mMol) innerhalb von 30 Min. zutropfen, wobei sich unter Selbsterwärmung gegen Ende der Zugabe ein farbloser Niederschlag ausschied. Das Reaktionsgemisch liess ich noch 13 Std. unter Rückfluss kochen und hydrolysierte nach 14stündigem Stehen bei Zimmertemperatur.
Bei der Aufarbeitung gewann ich im Neutralanteil das 9-Chlor-phenanthren quantitativ (4.24 g) zurück. Eine Basenfraktion konnte nicht erhalten werden.

b) Phenylierungsreaktionen beim 9-Chlor-phenanthren

V.Nr. 63. Phenylierung von 9-Chlor-phenanthren.

4.25 g 9-Chlor-phenanthren (20 mMol) in 80 ccm Äther wurden mit 48.6 ccm einer 1.03molaren Phenyl-lithium-Lösung (50 mMol) genau 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung ergab aus 4.67 g Rohprodukt 4.27 g eines gelben Destillats vom Sdp. 123-159°/ 0.001 Torr. Es setzte sich laut IR-Analyse zusammen aus 3.62 g 9-Chlor-phenanthren = 85% d.Th. und 0.65 g 9-Phenyl-phenanthren = 13% d.Th.

V.Nr. 66. Katalytische Phenylierung von 9-Chlor-phenanthren (Standardmethode).

8.50 g 9-Chlor-phenanthren (40 mMol) in 100 ccm Äther wurden mit 98.0 ccm einer 0.92molaren Phenyl-lithium-Lösung (90 mMol) und 0.79 ccm Piperidin (8 mMol) unter Rückfluss gekocht, wobei schon nach 10 Min. Dunkelfärbung begann; nach ca. 2 Std. setzte die Abscheidung des Lithiumchlorids ein. Nach $2\frac{1}{2}$ u. 5 Std. wurden erneut je 8 mMol Piperidin zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrolyse nach 9stündiger Reaktionszeit und 14 Std. Aufbewahren bei 20° wurden neutrale und basische Produkte getrennt. Die Aufarbeitung des Neutralanteils bei 0.001 Torr gab zwischen 94-96° 1.01 g Phenanthren = 14% d.Th., das durch Schmp. und Misch-Schmp. charakterisiert wurde. Das bei 150-155° übergehende gelbe Öl (7.83 g = 77% d.Th.) erstarrte kristallin und zeigte Schmp. 102°. Umlösen aus Eisessig und dann aus Methanol Äther führte zu farblosen, bei 105.5 bis 106° (Lit. 70: 105-106° ; Lit. 71: 104-105°) schmelzenden Schuppen des 9-Phenyl-phenanthrens; die orangeroten Nadeln des Pikrats besassen einen Schmp. von 115° Lit. 71: 114°).

(A 2) 4.431 mg Substanz, 15.36 mg CO_2, 2.24 mg H_2O

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55
Gef. C 94.54 H 5.64

Infrarot-Analyse: Die genaue Bestimmung der Ausbeuten an 9-Chlor- und 9-Phenyl-phenanthren erfolgte auf spektroskopischem Weg. Die Schichtdicke der 5proz. Lösungen in Cyclohexan betrug 0.2 mm. Streulichtabgleich wurde durch eine Leerküvette im Vergleichsstrahlengang des IR-Spektrographen erreicht. Messbanden: 9-Chlor-phenanthren 9.01 μ, 9-Phenyl-phenanthren 14.19 μ und Phenanthren 12.10 μ.

c) Umsetzungen von 9-Chlor-phenanthren mit o-Tolyl-lithium

V.Nr. 67. Tolylierung von 9-Chlor-phenanthren.

Kocht man das Reaktionsgemisch von 4.25 g 9-Chlor-phenanthren (20 mMol) in 80 ccm Äther und 50 ccm einer 1molaren o-Tolyl-lithium-Lösung 1 Std. unter Rückfluss, so erhält man nach der Aufarbeitung 5.08 g Rohprodukt. Die Destillation bei 120-155°/0.001 Torr ergab 4.49 g eines hellroten Öles, das in der IR-Analyse untersucht wurde; dabei errechnete sich eine Ausbeute von 79% d.Th. 9-Chlor-phenanthren und 14% 9-[o-Tolyl]-phenanthren (bezogen auf eingesetztes Chlor-phenanthren).

V.Nr. 69. Katalytische Tolylierung von 9-Chlor-phenanthren (Standardmethode).

8.50 g 9-Chlor-phenanthren (40 mMol) in 100 ccm Äther wurden mit 124.0 ccm einer 0.81molaren o-Tolyl-lithium-Lösung (100 mMol) und 0.79 ccm Piperidin (8 mMol) 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 8 mMol Piperidin liess ich die dunkelbraune Lösung wieder 2½ Std. sieden und setzte dann weitere 8 mMol Piperidin zu. Darauf wurde das Reaktionsgemisch noch 3½ Std. bei Siedetemperatur und 14 Std. bei Zimmertemperatur gehalten.
Basenanteil: 1.45 g rohes 9-Piperidino-phenanthren.
Nach Hydrolyse und Aufarbeitung resultierten im Neutralanteil 14.66 g Rohprodukt, das zunächst zur Entfernung der niedrigsiedenden Verunreinigungen im Vakuum bei 10 Torr auf ca. 170° erhitzt wurde. Der Rückstand lieferte bei der HV-Destillation folgende Fraktionen:
Bei 90-120°/0.001 Torr 1.27 g farbloses Öl, aus dessen methanolischer Lösung 0.53 g Phenanthren (8% d.Th.) kristallisierten.
Bei 153-153.5°/0.001 Torr gingen 7.53 g 9-[o-Tolyl]-phenanthren (70% d.Th.) über, das bei 126° sinterte und zwischen 134-135° schmolz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit geringem Benzolzusatz, dann aus Methanol/Äther erhielt man farblose Nadeln mit Schmp. 134.8-135.3°. Kein Pikrat!

(A 3) 4.524 mg Substanz, 15.52 mg CO_2, 2.47 mg H_2O

$C_{21}H_{16}$ (268.3)	Ber.	C	93.99	H	6.01
	Gef.	C	93.62	H	6.11

Zur IR-Analyse: Die Messungen erfolgten mit 4 bis 5proz. Lösungen in Cyclohexan bei einer Schichtdicke von 0.1 mm unter Lösungsmittelkompensation. Messbanden: 9-Chlor-phenanthren 10.71 μ, 9-[o-Tolyl]-phenanthren 13.02 μ.

d) Umsetzungen von 9-Chlor-phenanthren mit Mesityl-lithium

V.Nr. 71. Katalytische Mesitylierung von 9-Chlor-phenanthren.

8.50 g 9-Chlor-phenanthren (40 mMol) wurden mit einer Suspension von 150 mMol Mesityl-lithium in 250 ccm Äther unter Rühren und Rückfluss gekocht, wobei ich innerhalb von 30 Std. 1.98 ccm Piperidin (20 mMol) in 100 ccm Äther eintropfen liess. Nach weiteren 10 Std. Rückflusskochen und 80stündigem Aufbewahren bei 20° wurde die dunkelviolette Lösung hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Rohbase: 2.37 g rotes Öl. Die Destillation des neutralen Rohprodukts lieferte folgende Fraktionen:

Sdp. 155-166° 12.38 g Mesitylen = 64% d.Th. (bezogen auf eingesetztes Mesityl-lithium).

Sdp. 80-120°/0.001 Torr 1.30 g 9-Chlor-phenanthren = 15% d.Th.

Bei 161-167°/0.001 Torr gingen 4.28 g 9-Mesityl-phenanthren (36% d.Th.) mit Schmp. 160-164° über. Aus Alkohol/Benzol kamen farblose Stäbchen mit Schmp. 165.5-166.2°, die kein Pikrat gaben.

(A 5) 4.481 mg Substanz, 15.32 mg CO_2, 2.79 mg H_2O

$C_{23}H_{20}$ (296.4)	Ber.	C	93.20	H	6.80
	Gef.	C	93.30	H	6.97

e) Reaktionen von 9-Chlor-phenanthren mit n-Butyl-lithium

V.Nr. 72. Butylierung von 9-Chlor-phenanthren.

Eine Lösung von 4.25 g 9-Chlor-phenanthren (20 mMol) in 100 ccm Äther wurde bei -10° unter Rühren mit 77.0 ccm einer 0.65molaren n-Butyl-lithium-Lösung versetzt. Innerhalb von 2^1_2 Std. liess ich auf Raumtemperatur kommen und hydrolysierte nach weiteren 21 Std. Die Aufarbeitung ergab 4.96 g Rohprodukt. Nach Erhitzen des Butylierungsproduktes auf 180° Ölbadtemperatur im Wasserstrahlvakuum destillierten bei 90-129° 0.001 Torr 3.20 g eines hellgelben Öles, aus dessen Lösung in Alkohol 2.15 g 9-[n-Butyl]-phenanthren (46% d.Th.) in farblosen Nadeln kristallisierten; Schmp. 80.5-81° ; kein Pikrat (Lit. 72: 78.5-79°). Die IR-Analyse gab Aufschluss über die Zusammensetzung des Destillats:

2.65 g 9-[n-Butyl]-phenanthren = 57% d.Th. und 0.51 g Phenanthren = 14% d.Th. (beide Ausbeuten bezogen auf Chlor-phenanthren).

(A 1) 4.348 mg Substanz, 14.71 mg CO_2, 2.98 mg H_2O

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74
Gef. C 92.29 H 7.65

V.Nr. 73. Katalytische Butylierung von 9-Chlor-phenanthren.

Eine auf -10° gekühlte Reaktionsmischung von 8.50 g 9-Chlor-phenanthren (40 mMol) in 100 ccm Äther, 138.5 ccm einer 0.65molaren n-Butyl-lithium-Lösung (90 mMol) und 0.79 ccm Piperidin (8 mMol) liess man innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur auftauen, wobei unter Rotfärbung eine Abscheidung von Lithiumchlorid eintrat. Nach Zugabe von 8 mMol Piperidin, der nach 2.5stündigem Rühren eine gleiche Charge Piperidin folgte, wurde nach 16 Std. aufgearbeitet.
Basenanteil: 0.32 g
Beim Umkristallisieren des Hochvakuum-Destillats (6.23 g vom Sdp. 100-135°/0.001 Torr) aus Alkohol und Methanol wurden 2.96 g reines 9-[n-Butyl]-Phenanthren (30% d.Th.) vom Schmp. 80.5-81° erhalten. Die quantitative IR-Analyse mittels einer vorher entnommenen Probe führte zu 4.17 g 9-[n-Butyl]-phenanthren = 45% d.Th. und 1.53 g Phenanthren = 21% d.Th.

Infrarot-Analyse: Zur Messung gelangten 4 bis 5proz. Cyclohexanlösungen bei einer Schichtdicke von 0.2 mm in der Fixküvette unter Streulichtabgleich durch eine Leerküvette im Vergleichsstrahlengang.
Messbanden: 12.98 μ für 9-[n-Butyl]-phenanthren und 12.10 μ für Phenanthren.

G. Versuche in der Anthracen-Reihe

Darstellung von 9-Chlor-anthracen. (Lit. 73)

Eine Kurz-Notiz in der Literatur wurde zu folgender Vorschrift ausgearbeitet: Eine Lösung von 33.0 g Anthracen (185 mMol) und 45.0 g Phosphorpentachlorid (216 mMol) in 460 ccm thiophenfreiem Benzol liess man 1 Std. unter Rückfluss kochen. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der sich ausscheidende kristalline Niederschlag abfiltriert und verworfen. Nach mehrmaligem Ausschütteln des Filtrats mit Wasser und Natronlauge trocknete man die benzolische Lösung über $CaCl_2$. Aus dem Lösungsmittelrückstand destillierte das 9-Chlor-anthracen bei 200-204°/10 Torr. Ausbeute 50-60% d.Th. (bezogen auf Anthracen). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther und Alkohol erhielt man blassgelbe Nadeln vom Schmp. 103-104°.

9-Brom-anthracen (Lit. 74)
9-Chlor-10-brom-anthracen (Lit. 75)

Darstellung von 9-Phenyl-anthracen (Analogievorschrift, Lit. 76)

In eine Lösung von 50 mMol Phenyl-lithium gab man unter Eiskühlung eine Suspension von 4.86 g Anthron (25 mMol) in 100 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch färbte sich tieforange unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags. Nach 3stündigem Rückflusskochen und 14stündigem Stehen bei Raumtemperatur zersetzte man durch Zugabe von Wasser und verd. Schwefelsäure. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte das 9-Phenyl-anthracen bei 154-156°/0.001 Torr. Zur Reinigung wurde das Destillat aus benzolischer Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule (80 x 2 cm) chromatographiert und der Rückstand des Eluats aus Alkohol/Benzol umkristallisiert. 4.52 g 9-Phenyl-anthracen (71% d.Th.) kamen aus der Lösung in farblosen, fluorescierenden Blättchen vom Schmp. 152-153°.

a) 9-N-Piperidino-anthracen

V.Nr. 74. Umsetzung von 9-Brom-anthracen mit Lithium-piperidid und Piperidin.

In eine siedende Lösung von 6.43 g 9-Brom-anthracen (25 mMol) und 9.9 ccm Piperidin (100 mMol) in 150 ccm Äther liess ich innerhalb 5 Std. 59.0 ccm einer 0.99molaren Phenyl-lithium-Lösung (58 mMol) eintropfen. Nach weiteren 5½ Std. Rückflusskochen und 13stündigem Stehen bei Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse mit 18 ccm 12n Salzsäure, wobei sich ein dicker, hellgelber Niederschlag von 9-N-Piperidino-anthracen-chlorhydrat abschied, der sich bei Zugabe von Wasser wieder löste. Die Ätherlösung, die das gesamte schwach basische 9-N-Piperidino-anthracen enthielt, wurde über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein gelber Rückstand von 6.29 g, der bis auf 0.80 g in 150 ccm konz. HCl löslich war. Rohausbeute an Amin: 5.49 g = 87% d.Th. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base durch Natronlauge gefällt. Bei der Aufarbeitung resultierten 4.20 g 9-N-Piperidino-anthracen = 67% d.Th. mit Schmp. um 110°. Die gelben Nadeln aus Alkohol zeigten den in der Literatur angegebenen Schmp. 147° (Lit. 77). Das tert. Amin färbt sich sehr rasch braun unter Autoxydation; Anthrachinon lässt sich als Produkt fassen.

b) Phenylierungsreaktionen von 9-Chlor-anthracen

V.Nr. 76. Phenylierung von 9-Chlor-anthracen.

4.25 g 9-Chlor-anthracen (20 mMol) in 80 ccm Äther wurden mit 49.0 ccm einer 1.01molaren Phenyl-lithium-Lösung (50 mMol) 3 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei Braunfärbung eintrat. Die Hydrolyse und Aufarbeitung ergab 5.11 g Rohprodukt, das zur Entfernung der niedrigsiedenden Verunreinigungen auf 180°

Ölbadtemperatur bei 10 Torr erhitzt wurde. Bei 120-155°/0.001 Torr gingen 4.23 g gelbes Destillat über; die Reinigungschromatographie in benzolischer Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule (80 x 2 cm; Al_2O_3 standardisiert nach Brockmann) und Redestillation gab 4.11 g reines Reaktionsprodukt.
Die Infrarot-Analyse in 1.5 bis 2proz. Cyclohexanlösung bei 0.3 mm Schichtdicke und Lösungsmittelkompensation gründete sich auf die Auswertung der Banden bei 14.29 μ und 13.27 μ für 9-Phenyl-anthracen, sowie 12.95 μ für 9-Chlor-anthracen. Die Ausbeute an 9-Chlor-anthracen konnte angenähert zu 66 ± 5% d.Th. bestimmt werden. Legt man der Ausbeutebestimmung von 9-Phenyl-anthracen nur die Bande bei 14.29 μ zugrunde, so errechnet sich ein Mittelwert von 20± 5% d.Th. Bei Berücksichtigung des Verhältnisses beider Banden des 9-Phenyl-anthracens jedoch erscheint eine quantitative Aussage über die Ausbeute nicht mehr möglich.

V.Nr. 81. Katalytische Phenylierung von 9-Chlor-anthracen.

Eine Lösung von 8.50 g 9-Chlor-anthracen (40 mMol) in 100 ccm Äther und 84.6 ccm einer 1.06molaren Phenyl-lithium-Lösung wurde nach Zugabe von 0.79 ccm Piperidin (8 mMol) unter Rückfluss gekocht. Nach 2½ und 5 Std. wurden erneut je 8 mMol Piperidin in die dunkelbraune Lösung gegeben; nach weiteren 4 Std. Sieden und 14stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erfolgte die Hydrolyse und Aufarbeitung.
Basenanteil: 2.73 g rotes Öl mit roten Kristallen.
8.62 g des rohen Phenylierungsproduktes gelangten zur fraktionierten Destillation:

Fraktion 1. 3.01 g gelbes, kristallines Destillat mit Sdp. 120-135°/0.001 Torr und Schmp. etwa 120-195°.
Fraktion 2. 2.75 g rote Kristalle mit Sdp. 149-160°/0.001 Torr und Schmp. 120-145°.

Beide Fraktionen wurden getrennt der Reinigungschromatographie unterworfen und aus Benzol und Alkohol umkristallisiert. Das schwerlösliche Anthracen (1.96 g = 27% d.Th.) mit Schmp. und Misch-Schmp. 211° konnte vorher abfiltriert werden. Aus der Mutterlauge kristallisierten 3.36 g 9-Phenyl-anthracen (33% d.Th.) mit Schmp. 145-148°, Misch-Schmp. 147-149°. Die Übereinstimmung des IR-Spektrums mit einem authentischen Präparat beweist die Identität des 9-Phenyl-anthracens.

c) Reaktionen von 9-Chlor-10-brom-anthracen mit Phenyl-lithium

V.Nr. 82. Umsetzung in Äther.

Eine Suspension von 1.00 g 9-Cl-10-Br-Anthracen (3.44 mMol) in 35 ccm Äther wurde mit 6.8 ccm ätherischer, 5.74 mMol enthaltender Phenyl-lithium-

Lösung 6 Std. bei 18° geschüttelt, wobei das Anthracen Derivat grösstenteils in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde mit festem Kohlendioxyd, aufgeschlämmt in Äther, unter N_2 carboxyliert. Nach dem Auftauen hydrolysierte man mit 25 ccm Wasser und 25 ccm 2n HCl und nahm in Äther auf. Zur Gewinnung der Säure schüttelte ich die Lösung mehrmals mit verd. Natronlauge aus. Aus der neutralen Ätherlösung konnten 0.34 g des Ausgangsmaterials (34% d.Th.) zurückgewonnen werden. Aus der wässrig-alkalischen Lösung erhielt ich nach Fällung mit 12n Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol die gelben Schuppen der 9-Chlor-anthracencarbonsäure-(10) vom Schmp. 263-264° (Zersetzung) (unkorr.) (Lit. 78: 258-259°) Ausbeute: 0.49 g = 55% d.Th. (bezogen auf eingesetztes Cl, Br-Anthracen).
Nach Veresterung der Säure mit einem 5fachen Überschuss Diazomethan und Umkristallisieren aus Methanol resultierten goldgelbe Nadeln des 9-Chlor-10-anthracen-carbonsäuremethylesters mit Schmp. 120-121° (Lit. 78: 123°).

V.Nr. 83. Umsetzung in Äther.

2.915 g 9-Cl-10-Br-Anthracen (10 mMol) in 150 ccm Äther wurden mit 49 ccm einer 1.02molaren Phenyl-lithium-Lösung (50 mMol) 36 Std. unter Rückfluss gekocht und nach 56stündigem Stehen bei 20° aufgearbeitet. Dabei fielen 5.98 g harziges Rohprodukt an. Nach Abdestillieren der Verunreinigungen bei 180°/10 Torr gingen bei 126-160°/ 0.001 Torr 1.58 g eines gelben, langsam erstarrenden Öles über. Nach der Reinigungschromatographie wurden 0.82 g Aufarbeitungsprodukt in der IR-Analyse untersucht. Dabei errechnete sich eine Ausbeute von etwa 10% d.Th. an 9-Phenyl-anthracen.

V.Nr. 84. Umsetzung in Tetrahydrofuran.

2.915 g 9-Cl-10-Br-Anthracen (10 mMol) wurden mit 49.0 ccm einer 1.02molaren, ätherischen Phenyl-lithium-Lösung (50 mMol) und 100 ccm Tetrahydrofuran versetzt, wobei das Anthracen-Derivat sofort in Lösung ging. Nach Abdestillieren des Äthers wurde 20 Std. rückflussgekocht, wobei sich die Reaktionslösung dunkelbraun färbte und schwarze Schmieren abschied. Nach 28stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde mit festem CO_2 carboxyliert und wie in Versuch 82 aufgearbeitet. Das Auftreten grösserer Mengen unlöslicher Harze machte eine Filtration der Lösungen notwendig. Aus der wässrig-alkalischen Lösung konnte keine Säure isoliert werden.

Der Neutralanteil, eine schwarze, teerige Masse, wog 3.79 g. Nach einem Vorlauf von 0.52 g Diphenyl (Schmp. 66-67° , Misch-Schmp. 70°) bei 140 bis 150°/10 Torr sublimierten bei etwa 100°/ 0.001 Torr 0.14 g Anthracen (8% d.Th.); Schmp. und Misch-Schmp. 210.5-211°. Bei Erhöhung der Temperatur auf 220-240° destillierten 0.32 g rotes, harziges Produkt, aus dem ich durch fraktionierte

Kristallisation 56 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 228-237° (Sinterung bei 202° unkorr.) erhielt. In den Mutterlaugen wurden etwa 2% 9-Phenyl-anthracen durch IR-Analyse bestimmt.

H. Umsetzungen von 4-Chlor-pyridin mit Lithium-piperidid

4-Chlor-pyridin (Lit. 79)

Darstellung von 4-Piperidino-pyridin.

8.51 g 4-Chlor-pyridin (75 mMol) wurden mit 14.8 ccm Piperidin (150 mMol) im Einschlussrohr 12 Std. auf 195-200° erhitzt. Nach Aufschlämmen des hellgelben, kristallinen Reaktionsproduktes in Wasser fällte man das Amin durch Zugabe von starkem Alkali und nahm die Base in Äther auf. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat erhielt man durch Destillation bei 158-159°/10 Torr 11.1 g 4-Piperidino-pyridin = 91% d.Th. Die langen, farblosen Nadeln aus Petroläther schmelzen bei 81-81.5°. Das Pikrat, hellgelbe Stäbchen aus Alkohol besitzt einen Schmp. von 143-144°.

(A 7) 4.470 mg Substanz, 12.17 mg CO_2 3.41 mg H_2O

$C_{10}H_{14}N_2$ (162.2)	Ber.	C 74.03	H 8.70	N 17.27
	Gef.	C 74.30	H 8.54	N 17.37

V.Nr. 85. Umsetzung von 4-Chlor-pyridin mit Lithium-piperidid.

In eine siedende Lösung von 8.51 g 4-Chlor-pyridin (75 mMol) tropfte man innerhalb von 2.5 Std. 80 mMol Lithium-piperidid in 100 ccm Äther; das Lithium-piperidid wurde aus 7.9 ccm Piperidin (80 mMol) und 80 mMol Phenyllithium-Lösung bereitet. Unter Abscheidung schwarzer Schmieren färbte sich die Lösung dunkelbraun. Nach weiteren 6½ Std. Rückflusskochen und 14 Std. Stehen bei 20° erhielt ich nach der Aufarbeitung aus der basischen Ätherlösung nach Abtrennen des Vorlaufs 6.03 g Piperidino-pyridin = 50% d.Th. vom Sdp. 155.5-157°/10 Torr.
Eine Probe davon wurde im Infrarot-Gerät vermessen.
Der Rest wurde aus Petroläther umkristallisiert und zeigte Schmp. 80-81° (keine Schmp.-Depression mit einem authentischen Präparat).
Destillationsrückstand etwa 3.8 g.

V.Nr. 86. Umsetzung mit Lithium-piperidid und Piperidin.

In eine siedende Lösung von 8.51 g 4-Chlor-pyridin (75 mMol) und 20.0 ccm Piperidin (200 mMol) in 150 ccm Äther liess man im Zeitraum von 7½ Std. 80 mMol Lithium-piperidid tropfen. Unter allmählicher Braunfärbung schied sich langsam ein Niederschlag von Lithiumchlorid aus der Lösung ab.

Nach weiteren $3\frac{1}{2}$ Std. Rückflusskochen und 14stündigem Stehen bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung. Bei 156-158°/10 Torr destillierten 10.67 g Piperidino-pyridin = 88% d.Th. Eine Probe davon gelangte zur IR-Analyse. Das einmal aus Petroläther umkristallisierte Produkt schmilzt bei 80-81° ohne Schmelzpunkts-Depression mit einem authentischen Präparat.

Zur Infrarot-Analyse:
Die Absorptionsmaxima des reinen 4-Piperidino-pyridins liegen bei 6.25, 8.00, 10.16, 10.78, 12.10 und 13.75 μ.

Die völlige Übereinstimmung der Spektren der Reaktionsprodukte aus Versuch 85 und 86 mit dem des reinen 4-Piperidino-pyridins und das Fehlen jeglicher weiterer Banden beweist die Isomerenfreiheit der Umsetzungsprodukte.

I. Die Infrarot-Analyse

Für die qualitative und quantitative Analyse der bei den Reaktionen anfallenden Reaktionsprodukte konnte mit Erfolg die Infrarot-Spektrographie herangezogen werden. Sie gestattete nicht nur Prozentverhältnisse von Isomerengemischen festzustellen, sondern auch Absolutausbeuten quantitativ zu bestimmen.

Alle Messungen wurden mit dem Doppelstrahl-Infrarotspektrophotometer von E. Leitz durchgeführt. Zu Beginn der Analysen nahm man zunächst die Spektren der reinen Verbindungen auf, bei festen Verbindungen in Form von Presslingen, Flüssigkeiten als Filme. Es fanden sich gewöhnlich spezifische Banden, die eine quantitative Analyse ermöglichten.

Als Lösungsmittel für die Reaktionsprodukte wurde Cyclohexan gewählt, das im Bereich von 12-16 μ nur eine geringe Absorption aufweist. Lagen die spezifischen Banden nahe dem Gebiet der Eigenabsorption des Cyclohexans, so wurde der Lösungsmitteleinfluss durch eine zweite Cyclohexan-Küvette kompensiert.

Als Messküvetten fanden je nach der Lage der Messbanden Natriumchlorid- oder Kaliumbromid-Küvetten Verwendung, die eine konstante Schichtdicke d gewährleisteten. Eine strenge Proportionalität von Extinktion und Konzentration ist in Gemischen nur dann zu erwarten, wenn sich die Banden der einzelnen Komponenten nicht überlappen oder beeinflussen. Diese Voraussetzung ist häufig nicht erfüllt, woraus sich ein Verzicht auf lineare Eichkurven ergibt. In solchen Fällen bedarf es zur quantitativen Analyse des Vergleichs bzw. des Einkreisens mit den Spektren künstlicher Gemische der Reinkomponenten. Zur Ermittlung der Extinktion wurde in geeigneter Weise die Basislinie an die Bandenschultern gelegt; mittels eines genauen Masstabes bestimmte man das Verhältnis:

$$\frac{\text{Distanz von Durchlässigkeit in \% O bis Basislinie}}{\text{Distanz von Durchlässigkeit in \% O bis Bandenspitze}} = \log \frac{J_o}{J} = E .$$

Bei konstanten Geräte- und Küvetten-Bedingungen liess sich daraus die Menge des Reaktionsproduktes in mg berechnen.

Messbedingungen und Lage der spezifischen Banden sind bei den einzelnen Messreihen angeführt.

Literaturverzeichnis

1) J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 323, 205 (1902)
2) J.F. Bunnett u. R.E. Zahler, Chem.Reviews 49, 273 (1951)
3) R.S. Urner u. F.W. Bergstrom, J.Amer.chem.Soc. 67, 2108 (1945)
4) H. Gilman, N.N. Crounse, S.P. Massie, R.A. Benkeser u. S.M. Spatz, J.Amer.chem.Soc. 67, 2106 (1945)
5) G. Wittig u. G. Fuhrmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 73, 1197 (1940)
6) J.D. Roberts, H.E. Simmons, L.A. Carlsmith u. C.W. Vaughan, J.Amer.chem.Soc. 75, 3290 (1953)
7a) R. Huisgen u. H. Rist, Liebigs Ann.Chem. 594, 137 (1955)
b) R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 (1954)
8) C.K. Ingold, J.chem.Soc. (London) 1954, 2991
9) J. Sauer, R. Huisgen u. A. Hauser, Chem.Ber. 91, 1461 (1958)
10a) J.F. Bunnett u. T.K. Brotherton, J.Amer.chem.Soc. 78, 155 (1956)
b) J.F. Bunnett u. T.K. Brotherton, ebenda 78, 6265 (1956)
11a) G. Wittig u. R. Ludwig, Angew.Chem. 68, 40 (1956)
b) G. Wittig und E. Knaus, Chem.Ber. 91, 895 (1958)
c) G. Wittig und L. Pohmer, Angew.Chem. 67, 348 (1955); Chem.Ber. 89, 1334 (1956)
12) G. Wittig, Suomen Kemistilehti A 29, 283 (1956)
13) J.D. Roberts, D.A. Semenow, H.E. Simmons u. L.A. Carlsmith, J.Amer.chem.Soc. 78, 601 (1956)
14a) H. Gilman und R.D. Gorsich, J.Amer.chem.Soc. 77, 3919 (1955)
b) H. Gilman und R.D. Gorsich, ebenda 78, 2217 (1956)
15) J. Sauer, Dissertation 1957, Universität München
16) W. Mack, Diplomarbeit 1958, Universität München
17) G. Wittig, G. Pieper u. G. Fuhrmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 73, 1193 (1940)
18) G. Wittig u. W. Merkle, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 1491 (1942)
19) R. Huisgen u. L. Zirngibl, Chem.Ber. 91, 1438 (1958)
20) R. Huisgen u. J. Sauer, Chem.Ber. 91, 1453 (1958)
21a) R.E. Wright u. F.W. Bergstrom, J.org. Chemistry 1, 179 (1936)
b) R.A. Seibert u. F.W. Bergstrom, ebenda 10, 544 (1945)
c) F.W. Bergstrom u. R. Agostinho, J.Amer.chem.Soc. 67, 2152 (1945)
d) P.H. Dirstine u. F.W. Bergstrom, J.org.Chemistry 11, 55 (1946)
22) W.W. Leake u. R. Levine, Chem. and Ind. 37, 1160 (1955)
23) H.S. Mosher u. E.J. Blanz, J.org.Chemistry 22, 445 (1957)
24) H. Gilman u. R.L. Bebb, J.Amer.chem.Soc. 61, 109 (1939)
25) S.V. Sunthankar u. H. Gilman, J.org.Chemistry 16, 8 (1951)
26) E. Lellmann u. M. Büttner Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 1383 (1890)
27) H.F. Miller u. G.B. Bachmann, J.Amer.chem.Soc. 57, 766 (1935)
28) C.K. Bradsher u. L.J. Wissow, J.Amer.chem.Soc. 68, 2149 (1946)

29) R.N. Jones, J.Amer.chem.Soc. 67, 2021 (1945)
30) A. Richardson, K.R. Brower u. E.D. Amstutz, J.org.Chemistry 21, 890 (1956)
31) B.M. Mikhailow u. V.P. Bronovitzkaya, C.A. 46, 11169 (1952)
32) E. Müller u. T. Töpel, Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 273 (1939)
33) R. Stoermer u. B. Kahlert, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 1633 (1902)
34) Sammelreferat: R.C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, J.Wiley u. Sons Inc, New York 1950, Band I, 433
35) Gilman u. L.S. Miller, Org.Reaktions Band VIII, 286 (1954)
36) H. Gilman, J.A. Beel, C.G. Brannen, M.W. Bullock, G.E. Dunn u. L.S. Miller, J.Amer.chem.Soc. 71, 1499 (1949)
37) H. Gilman, E.A. Zoellner u. W.M. Selby, J.Amer.chem.Soc. 55, 1252 (1933)
38) P.D. Bartlett u. E.B. Lefferts, J.Amer.chem.Soc. 77, 2804 (1955)
39) F.W. Bergstrom, J.Amer.chem.Soc. 53, 3027 (1927)
40) J. Meisenheimer, L. Angermann, O. Vinn u. E. Vieweg, Ber.dtsch.chem. Ges. 57, 1744 (1924)
41) R.T. Arnold, C. Collins u. W. Zenk J.Amer.chem.Soc. 62, 983 (1940)
42) J.R. Sherwood, W.F. Short u. R. Stansfield, J.chem.Soc. (London) 1932, 1832
43) J.v. Braun, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 3914 (1907)
44) K.v. Auwers, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1255 (1896)
45) W. Borsche u. K. Diacont, Liebigs Ann.Chem. 510, 287 (1934)
46) E. Fischer u. T. Schmitt, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1071 (1888)
47) E. Fischer u. O. Hess, Ber.dtsch.chem.Ges. 17, 559 (1884)
48) M. Köttnitz, J.prakt.Chem. (2) 6, 136 (1872)
49) H. Laschtuvka, Dissertation 1957, Universität München
50a) H. Adkins u. H. L. Coonradt, J.Amer.chem.Soc. 63, 1563 (1941)
b) A. Pictet u. P. Crepieux, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 1904 (1895)
51) K. Ziegler, Frdl.Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 22, 283 (1939) und Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie 11_2, 185 (1958)
52) A.E. Tschitschibabin, C. 1901, 2, 127
53) A.E. Tschitschibabin u. S.W. Benewolenskaja, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 547 (1928)
54) F. Mayer, A. Sieglitz u. W. Ludwig, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 1398 (1921)
55) J.v. Braun, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 1659 (1917)
56) M. Gomberg u. H. W. Berger, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 1088 (1903)
57) K.v. Auwers u. K. Hüttenes, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 1112 (1922)
58) J.v. Braun, H. Gruber u. G. Kirschbaum, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 3664 (1922)
59) P. Friedländer u. P. Welsmans, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 3123 (1888)
60) G.T. Morgan, J.chem.Soc. (London) 77, 814 (1900)
61) K. Scheid, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 1813 (1901)
62a) G. Balz u. G. Schiemann, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1186 (1927)
b) G. Schiemann, W. Gueffroy u. W. Winkelmüller, Liebigs Ann.Chem. 487, 270 (1931)

63) A. Roe, Org.Reaktions Band V, 193 (1954)
64) R. Weiss u. K. Woidich, Mh.Chem. 46, 453 (1925)
65) D.H. Hey u. S.E. Lawton, J.chem.Soc. (London) 1940, 374
66) R. Kuhn u. A. Winterstein, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 432 (1927)
67) W.E. Bachmann u. H.T. Clarke, J.Amer.chem.Soc. 49, 2089 (1927)
68) J. Schultz, M.A. Goldberg, E.P. Ordas u. G. Carsch, J.org.Chemistry 11, 320 (1946)
69) H. Henstock, J.chem.Soc. (London) 123, 3097 (1923) und Org.Syntheses 3, 137 (1955)
70) C.F. Koelsch, J.Amer.chem.Soc. 56, 480 (1934)
71) C.K. Bradsher u. A.K. Schneider, J.Amer.chem.Soc. 60, 2960 (1938)
72) G.B. Bachmann u. R.I. Hoaglin, J.Amer.chem.Soc. 63, 621 (1941)
73) B.M. Mikhailow u. R.S. Promysslow, C.A. 44, 6408 (1950) und C. 123, 3153 (1952)
74) E.B. Barnett u. J.W. Cook, J.chem.Soc. (London) 125, 1084 (1924)
75) E.B. Barnett u. J.W. Cook, J.chem.Soc. (London) 125, 2054 (1924)
76) W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann.Chem. 463, 164 (1928)
77) E.B. Barnett, J.W. Cook u. M.A. Matthews, Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 44, 217 (1925)
78) G. Behla, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 701 (1887)
79) D. Jerchel, H. Fischer u. K. Thomas, Chem. Ber. 89, 2921 (1956).

Lebenslauf

Am 10. März 1930 wurde ich in Dillingen/Donau als Sohn des Malermeisters Eduard Hauser und seiner Frau Emma geb. Ruf geboren.

In der Zeit zwischen 1936 bis 1941 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes und trat dann an die Oberschule über, wo ich im Juli 1950 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1950/51 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Am 23. Juli 1953 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, am 16. Dezember 1955 die Diplomhauptprüfung für Chemiker. Seit Januar 1956 war ich unter Anleitung von Prof. Dr. R. Huisgen mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt. Am 1. August 1958 wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beauftragt.